

Chem.
280.^{nh}

Chem 280 ^{an}
=

Schneider

Ueber Abscheidung
des
reinen Platins und Iridiums.

Eine
der Hochverordneten physico-mathematischen Facultät
der
Kaiserlichen Universität Dorpat
behufs der
Erlangung der Magisterwürde
eingereichte

Abhandlung

von

Woldemar Schneider,

Dr. phil.

Dorpat.

Gedruckt bei W. Gläser.

—
1868.

Der Druck wird gestattet. Die gesetzliche Anzahl von Exemplaren wo
gehörig einzuliefern.

Dorpat, den 13. August 1868.

Nr. 53.

*Prof. Dr. **P. Helmling**,*
d. Z. Decan der physico-mathem. Facultät.



Seinem hochverehrten Lehrer

Herrn Geheimerath

Professor Dr. R. W. Bunsen

widmet diese Arbeit

im Gefühle tiefster Ehrfurcht und Dankbarkeit

der Verfasser.

Vorliegende Arbeit hatte ich das Glück unter Leitung des Herrn Professor Bunsen in dessen Laboratorium auszuführen. Es ist mir eine angenehme Pflicht meinen Dank dem Herrn Geheimrath Bunsen auch öffentlich auszudrücken, da ich mich während der ganzen Dauer dieser höchst langwierigen Untersuchungen seiner freundlichen, unermüdlichen Rathschläge im grössten Maasse zu erfreuen hatte, und somit vor Allem denselben die gewonnenen Resultate zu verdanken habe.

Vorliegende Arbeit habe ich das Glück unter Leitung
des Herrn Professor Bunsen in dessen Laboratorium
auszuführen. Es ist mir eine angenehme Pflicht mich
Dank dem Herrn Geheimrath Bunsen auch öffentlich
auszusprechen, da ich mich während der ganzen Dauer
dieser höchst langwierigen Untersuchungen seiner Freund-
lichkeit unermüdlichen Rathschläge im grössten Masse
zu erfreuen hatte und somit vor Allen befehlen die
gewonnenen Resultate zu verbanden habe.

Für wenige der Metalle sind so viele und verschiedenartige Methoden zur Darstellung derselben im chemisch reinen Zustande angegeben worden, als für die Metalle der sogenannten Platingruppe. Die Schwierigkeiten mit denen man bei der Trennung der zu dieser natürlichen Gruppe gehörenden Metalle zu kämpfen hat, sowie die Anwendung einzelner derselben in der Technik, erklärt diese Thatsache zur Genüge.

Wenn auch ich gegenwärtig meine in dieser Richtung erzielten Resultate der Oeffentlichkeit übergebe, dieselben eingehender ¹⁾ bespreche und mit den bis jetzt bekannten Methoden vergleiche, so scheint es mir zuerst erforderlich die Gründe anzugeben, welche mich bewogen haben diese ungemein zeitraubende Arbeit in Angriff zu nehmen, namentlich nachdem die ausgezeichnetesten Forscher in der Chemie dieses Gebiet so vielfach und glänzend bearbeitet haben.

Die beiden Chemiker St. Claire-Deville und Debray waren von der russischen Regierung beauftragt die von ihnen begonnenen wissenschaftlichen Untersuchungen über die Platinmetalle fortzusetzen, um eine billige und zweckmässige Methode der Platinreinigung zu finden. Die von ihnen aufgestellten Verfahren der Platinscheidung erwiesen sich aber aus Gründen, die ich im Verlaufe dieser Arbeit zeigen werde, nicht als zweckmässig genug, um dieselben im Grossen anzuwenden und so beschloss ich zu versuchen unter Leitung des Herrn Professor Bunsen diese Frage zu lösen.

1) Die beiden Darstellungsmethoden des Platins und Iridiums sind in den Annalen der Chemie und Pharmacie V. Supplementbd. 3. Heft 1867 bereits veröffentlicht.

Es war mein Wunsch eine Methode zu finden chemisch reines Platin im Grossen billig und rasch zu gewinnen, um das Metall zum Prägen von Münzen zu verwenden. Zugleich beabsichtigte ich das so erhaltene chemisch reine Platin zu einer neuen Atomgewichtsbestimmung zu benutzen. Es war mir nicht vorbehalten diese letztere Arbeit unternehmen zu können, sie wird im Bunsen'schen Laboratorium von Herrn Cohn ausgeführt. Die Resultate derselben sind mir noch nicht bekannt.

Der Besitz einer billigen, einfachen Reinigungsmethode des Platinerzes ist für Russland von grösster Wichtigkeit. Wie bekannt, besitzt dieses Land die reichhaltigsten Platinerzlager und es kann bis jetzt keines der übrigen platinerzführenden Länder mit demselben sich in dieser Beziehung messen. Die folgenden Angaben bestätigen dieses vollkommen. In Russland sind seit der Entdeckung des Platinerzes daselbst, also vom Jahre 1822 bis zum Jahre 1845, woselbst die Prägung der Platinmünzen eingestellt wurde, 2722 Pud = 44587,5 Kilogramm. ¹⁾ Platinerz ²⁾ gewonnen. Von diesem Zeitraume beläuft sich die jährliche Ausbeute auf 40 Pud = 655,3 Kilogramm. und vom Jahre 1857 auf gegen 80 Pud = 1310,6 Kilogramm., welche Ausbeute durch die geringe Nachfrage, der eingestellten Münzprägung wegen, bedingt ist. Die Platinerzausbeute könnte sich jährlich leicht bis auf 200 Pud = 3276 Kilogramm. steigern, wie ich dieses aus mündlichen Berichten eines der Oberverwalter der Demidoff'schen Bergwerke erfahren. Diese Meinung fand ich in den Acten des Bergdepartements bestätigt. Nach Sobolewsky³⁾ betrug die Gesamtausbeute an Platinerz in Brasilien, Columbien und später auch Haiti jährlich nicht mehr als 25 Pud = 409,5 Kilogramm., wogegen von 1824 in Russland sich die Ausbeute jährlich steigerte, bis sie schliesslich 1834 den Betrag von 110 Pud

1) 1 Pud = 40 Pfund = 16,3804 Kilogramm

2) Aus den Acten des Bergdepartements.

3) Pogg. Ann. Bd. XXIII. pag. 100; auch Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XIII. 1835, pag. 42. Ueber das Ausbringen des Platins in Russland von Sobolewsky.

= 1801,8 Kilogramm. erreichte. Nach ihm beträgt die Menge des gewonnenen Platinerzes vom Jahre 1824 bis 1834 mehr als 678 Pud = 11105,9 Kilogramm. Man ersieht wohl aus diesen Daten, dass Russland, wenigstens bis jetzt, den grössten Theil des auf unserem Planeten gewonnenen Platinerzes geliefert hat, und somit auch vor allen übrigen Ländern sein ganz besonderes Augenmerk auf diesen Reichthum zu richten und dessen Verwerthung sich angelegen sein lassen muss. Im Jahre 1827 machte der damalige kaiserlich russische Finanzminister Graf Cancrin den Versuch eine Platinmünze in Umlauf zu setzen, 1845 aber wurde dieselbe dem Verkehr entzogen. Die Geschichte der Platinindustrie und namentlich die der Platinmünze kann in dieser Schrift nicht weiter verfolgt werden. Ich begnüge mich hinzuzufügen, dass gegen Ende der fünfziger Jahre die Frage über die Wiedereinführung der Platinmünze aufgenommen und im Jahre 1861 die Prägung einer solchen Münze Allerhöchst bestätigt wurde, jedoch nicht in Ausführung gebracht ist. Gegenwärtig ist die Reinigung des Platinerzes, die bis jetzt nur von der Münze ausgeführt werden durfte, den Privaten überlassen ¹⁾. Diese Arbeit wird, wie leicht zu erwarten, nicht in Russland gemacht, sondern das Rohmaterial wandert nach Frankreich, England und Deutschland, worauf es gereinigt und verarbeitet in den verschiedensten Formen zu sehr hohen Preisen in die Heimath zurückkehrt.

Bevor die neu gefundene Methode beschrieben werden soll, will ich die bis jetzt im Grossen angewandten Verfahren der Platinreinigung näher beleuchten und meine beim genauen Studium derselben gemachten Erfahrungen mittheilen.

Das älteste im Grossen angewandte Verfahren zum Reinigen des Platinerzes stammt von Jeanety²⁾, welches auf dem leichten Zusammenschmelzen des Platins mit dem Arsen beruht. Man

1) Указъ 29-го Мая 1867 года.

2) Annales de Chimie 1792. Tome XIV. pag. 29.

röstete diese Verbindung und erhielt nach Verflüchtigung des Arsens das Metall. Abgesehen von den gefährlichen, unangenehmen Operationen, an denen diese Methode leidet, ist jedenfalls anzunehmen, dass man nicht reines Platin erhalten kann. Indem die übrigen Platinmetalle mehr oder weniger mit dem Arsen in dieselbe Verbindung eingehen, bleiben sie nach der Verflüchtigung desselben dem Platin beigemengt. Zudem ist diese Methode bei Anwendung grösserer Massen nicht zu gebrauchen.

Ein Verfahren welches zweckmässiger ist, im Princip auch noch gegenwärtig auf den Fabriken in Paris angewendet wird, ist das Wollaston'sche ¹⁾. Nach ihm löst man das rohe Platin in Königswasser und verdünnt letzteres, damit das auch in concentrirtem Königswasser nur schwer lösliche Iridium nicht angegriffen werde. Nach erfolgter Lösung des Platins, fällt man dasselbe mit Salmiak, glüht den Niederschlag und verarbeitet das so erhaltene Metall nach einem von ihm angegebenen Verfahren weiter. Dass eine Verdünnung des Königswassers die Lösung des Iridiums verhindert, ist richtig, jedenfalls wird aber bei einer solchen Behandlung das Palladium mit gelöst und gefällt, während ein Theil des Platins ungelöst zurückbleibt. Auch ist die Anwendung von verdünnten Säuren sehr zeitraubend.

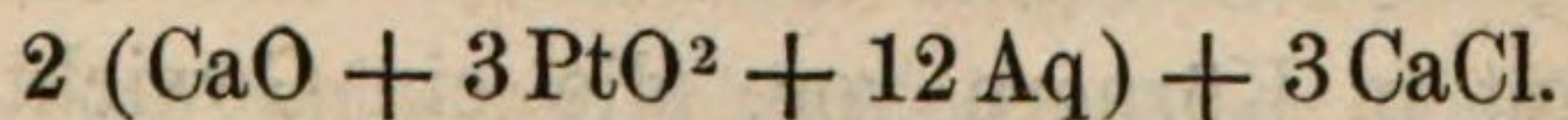
Die Wollaston'sche Methode wurde von Sobolewsky ²⁾ in Petersburg modificirt und während einer Reihe von Jahren auf der Münze angewandt. Nach ihm wird zur Lösung gleichfalls Königswasser angewandt und zwar auf 3 Theile Salzsäure ein Theil Salpetersäure, wobei die Salzsäure 25°, die Salpetersäure 40° Beaumé zeigt. Die Reinheit des Platins meint Sobolewsky dadurch zu erlangen, dass die Auflösung immer einen hinlänglichen Ueberschuss an Säure enthalte, wodurch das zugleich mit dem Platin aufgelöste Iridium beim Niederschlagen mit Salmiak

1) Pogg. Ann. der Physik u. Ch. Bd. XII. 1829. pag. 158.

2) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XIII. pag. 47—52. 1835.

in der Auflösung zurückgehalten wird. Er empfiehlt den Platinsalmiak gehörig auszuwaschen, um auf diese Weise denselben vom Filtrat vollkommen zu befreien. Dieses gelingt ihm bei der sehr primitiven Einrichtung der Filtration, die später beschrieben werden soll, nur sehr unvollkommen. Was die angegebene Wirkung des Ueberschusses an Säure anbetrifft, so ist sie vollkommen aus der Luft gegriffen. Claus ¹⁾ äussert sich hierüber in folgender Weise: „Die Angabe, dass das Platin aus stark sauren Lösungen iridiumfrei gefällt werden könne, beruht unstreitig auf einem Irrthume, denn es erfolgt gerade das Gegentheil.“ Auch ich habe dieselbe Beobachtung während meiner Arbeiten gemacht, muss somit Claus's Angabe vollkommen bestätigen.

Einer eingehenderen Besprechung bedarf die Döbereiner'sche ²⁾ Methode der Platingewinnung im Grossen. Auch vermittelt dieses Verfahrens wird das Platin auf nassem Wege gewonnen. Die Basis zu dieser Methode bildete Herschel's ³⁾ Beobachtung der Bildung des „Sonnenplatinsalzes“. Er fand nämlich, wenn man eine Platinlösung mit Kalk neutralisirt, noch weiter mit Kalkwasser vermischt und den Sonnenstrahlen aussetzt, dass dieselbe milchigt getrübt wird und allmählich ein reichlicher weisser Niederschlag entsteht. Den so erhaltenen Körper hielt Herschel für eine Verbindung von Platinoxid und Kalk, in welchem das Oxid die Rolle einer Säure übernehmen soll. In Salzsäure und Salpetersäure ist diese Verbindung nach Herschel löslich. Franz Döbereiner, der diese Versuche wieder aufnahm, stellte fest, dass beim Abhalten von Licht durch Kalkwasser aus einer Platinlösung gar kein Metall gefällt wird, im Sonnenlicht dagegen eine Fällung stattfindet. Die gefällte Verbindung hat nach Döbereiner die Formel:



1) Erdmann, Journal f. prakt. Chem. Jahrgang 1844, Bd. XXXII, pag. 483 aus dem Bulletin de l'Académie Impériale des sciences de St. Pétersbourg.

2) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XIV, 1835, pag. 259.

3) Ann. d. Pharm. Bd. III. 1832. pag. 337.

Er fand zugleich, dass die übrigen Platinmetalle Rhodium, Iridium, Osmium durch Kalkwasser an einem dunklen Orte rasch als Oxyde gefällt werden, das Palladium dagegen nur unvollständig. Diese Thatsachen benutzt Döbereiner zur Trennung des Platins von seinen metallischen Begleitern. Das Erz wird in Königswasser gelöst, mit Kalkwasser an einem dunklen Orte vermischt, bis die Flüssigkeit beinahe neutral ist, dann mit einem grossen Ueberschusse von Kalkwasser versetzt und an einem dunklen Orte rasch filtrirt. Aus dem Filtrat vom entstandenen Kalkniederschlag fällt Döbereiner das Platin mittelst Zink. Claus unterwarf, bei Gelegenheit einer Arbeit über die Platinrückstände, die Döbereiner'sche Methode einer Prüfung ¹⁾. Er zeigte, dass mit den übrigen Platinmetallen zugleich ein Antheil des Platins als Oxyd mit gefällt wird, und zwar sogar dann, wenn die Lösung durch die Kalkmilch nicht vollkommen gesättigt, sondern noch sauer ist. Claus bemerkt, dass: „die Menge des gefällten Platinoxys mit der Menge der anderen durch Kalk fällbaren Metalloxyde steigt, namentlich des Eisenoxys. Eine andere Thatsache ist die, dass die übrigen Platinmetalle: Iridium, Rhodium, Osmium und Palladium, keineswegs vom Kalk vollständig gefällt werden; die Fällung ist nur partiell und es bleibt ein bedeutender Antheil derselben in der Lösung.“ Bevor die über dieses Verfahren von mir gemachten Beobachtungen mitgetheilt werden, will ich eine genaue Beschreibung der Verarbeitung des Platinerzes auf der Münze zu St. Petersburg geben. Dieselbe wird seit dem Jahre 1841 nach der Döbereiner'schen Methode ausgeführt ²⁾.

Auf der Petersburger Münze befindet sich eine besondere Abtheilung zur Reinigung und weiteren Verarbeitung des Platins. Das Platinerz kommt in Körnern vor, die ein Gewicht von 1 bis 500

1) Journ. f. prakt. Chem. Jahrg. 1844, Bd. XXXII, pag. 483.

2) Den ganzen Process habe ich häufig auf der Münze in Augenschein genommen und erhielt zugleich vom Bergdepartement eine ausführliche Beschreibung des angewandten Verfahrens.

Grammen haben. Die grösseren Körner werden in gusseisernen Mörsern zerkleinert und zur Auflösung in Porcellankrüge gebracht, die mit durchlöcherten Deckeln versehen sind. Auf jeden Krug kommen 6 Kilogramm Erz, die mit 10 Kilogramm Königswasser übergossen werden. Das Königswasser besteht aus einem Theil Salpetersäure von 35° Beaumé und 3 Theilen Salzsäure von 20° Beaumé. So vorbereitet kommen die Krüge auf ein Sandbad, das nun allmählich erhitzt wird. Das Erhitzen dauert 3 Tage, von 8 Uhr Morgens bis 6 Uhr Abends. Während dieser Zeit wird das Erz in den Krügen mit hölzernen Spaten häufig umgerührt, um die Einwirkung der Säure auf das Erz zu erleichtern. Nach vollendeter Lösung lässt man die Krüge allmählich erkalten, worauf die Auflösung in gläserne Gefässe mit Hülfe von Hebern gebracht wird. Der Rückstand wird mit heissem Wasser gewaschen, wiederum Königswasser zugesetzt und erhitzt, welche Operation man so lange fortsetzt, bis alles Platin sich aufgelöst hat, was an der Färbung des Königswassers leicht zu erkennen ist. Die so erhaltenen Platin-erzlösungen werden aus den Bechergläsern in einen geräumigen hölzernen Bottich übergefüllt, der 13 Wedro = 1,59 Hectaliter fasst. Die Lösung wird zuerst mit einer verdünnten Kalkplatinflüssigkeit versetzt, die man beim Waschen des entstehenden Kalkniederschlages erhält. Hierauf giesst man soviel Kalkmilch zu, dass die ganze Masse noch sauer bleibt. Das Lakmuspapier darf nur schwach geröthet werden. Setzt man zu viel Kalkmilch hinzu, so geht, nach den auf der Münze gemachten Erfahrungen, mit den übrigen Platinmetallen ein grosser Theil des Platins selbst in den Niederschlag. Während des Zusatzes der Kalkmilch wird die Lösung mit hölzernen Schaufeln fortwährend umgerührt, wobei sie auf einmal dickflüssig, bei weiterem Umrühren aber wieder dünnflüssig wird. Ist dieser Moment eingetreten, so wird der Inhalt des Bottichs auf Filter gebracht, die aus dichtem weissen Tuche bestehen. Der Kalk soll nach der auf der Münze herrschenden Ansicht Iridium, Rhodium, Ruthenium, Osmium, die unedlen Metalle und einen Theil

des Palladiums als Oxyde fällen, ein Theil des Palladiums bleibt in der Lösung neben dem Platin, welches in derselben als lösliches Doppelsalz (Calcium - Platinchlorid) sich befindet. Durch diese Filtration wird der Niederschlag von dem Filtrate sehr unvollkommen getrennt. Nach den gemachten Beobachtungen auf der Münze darf nicht direkt Kalkmilch zu der Erzlösung zugesetzt werden, da die Masse sich sonst zu stark erhitzt, schwer zu filtriren ist und viel Platin mitgefällt werden soll. Damit dieses vermieden werde, verdünnt man die Lösung, wie oben angegeben, durch Zusatz der Waschwasser, die man beim mehrmaligen Waschen des Kalkniederschlages erhält. Das Filtrat ist nicht klar, daher man dasselbe ruhig stehen lässt, bis sich ein Absatz gebildet und die drüberstehende Flüssigkeit klar erscheint. Die Flüssigkeit wird in Porcellanschalen stark eingeeengt, hierauf in Platinschalen gegossen, in denen man dieselbe vollkommen zur Trockne eindampft. Das vollkommene Eindampfen in Porcellanschalen hat sich auf der Münze als unpraktisch erwiesen, da sie zu häufig springen. Man zerkleinert die trockene Masse und glüht in kleinen Platinschalen in einer Muffel, die gleichfalls aus Platin besteht. Dabei muss starke Rothgluth angewandt werden, da sonst nicht alles Chlor entweicht. Die geglühte Masse, die aus metallischem Platin und Chlorcalcium besteht, wird zuerst mit kaltem und hierauf mit heissem Wasser so lange behandelt bis alles Chlorcalcium gelöst ist. Das feinertheilte Platin verwandelt man nach der Wollaston'schen ¹⁾ Methode in dichtes, hämmerbares Platin. Der Platinschwamm wird in messingenen Mörsern zerrieben und hierauf gesiebt. Mit dem feinen Pulver füllt man gusseiserne cylindrische Formen, in denen dasselbe durch eine hydraulische Presse zusammengepresst wird. Man drückt die cylinderförmige, zusammenhängende Masse des Metalls heraus, die das Gewicht von $\frac{1}{2}$ bis 5 Kilogramm beträgt, bringt sie in cylindrische Kapseln, die aus feuerfestem Thon bestehen, und setzt dieselben in

1) Pogg. Ann. der Rh. u. Chem. Bd. XVI Jahrg. 1829 pag. 158.

einem Gebläseofen 5 bis 6 Stunden der Weissgluth aus. Die ge-
glühte Masse wird auf einem Ambos zusammengeschweisst, gewöhnlich
ausgewalzt und so in den Handel gebracht.

Wie oben angegeben enthält der ausgewaschene Kalknieder-
schlag auch noch Platin neben den übrigen Metallen, die sich in
der Königswasserlösung befanden. Dieses mitgefällte Platin wird
gleichfalls auf der Münze gewonnen. Zu diesem Zwecke löst man
den Kalkniederschlag in Schwefelsäure, wobei grosse Massen von
Gyps gebildet und abgeschieden werden. Die Oxyde der Metalle
gehen in Lösung. Nach Abscheidung des Gypses fällt man das
Platin aus der Lösung durch Salmiak, das Iridium bleibt dabei in
Lösung. Nach Claus ¹⁾ wird nämlich, aus einer schwefelsauren
Lösung der Platinmetalle, Platin durch Salmiak, nicht aber Iridium
ausgefällt. Ob sich die übrigen Platinmetalle dem Iridium in dieser
Beziehung gleich verhalten, giebt Claus nicht an, jedoch habe ich
beobachtet, dass das auf diese Weise auf der Münze erhaltene Platin
weder iridium- noch rhodiumfrei ist. Der erhaltene Platinsalmiak
wird mit kaltem Wasser gewaschen, getrocknet und hierauf in Platin-
pfannen in einer Muffel geglüht. Da diesem Platinschwamm noch
verschiedene Unreinigkeiten beigemengt sind, so zerreibt man ihn
in hölzernen Mörsern und wäscht ihn andauernd mit heissem Wasser.
Die beim Waschen des Platinsalmiaks resultirenden Waschwasser
enthalten noch Platin. Man fällt das Platin mit Eisen, glüht den
so erhaltenen Niederschlag in gusseisernen Töpfen und behandelt
denselben zur Lösung des Eisens mit verdünnter Schwefelsäure.
Da dieses nur unvollkommen gelingt, so löst man die Masse in
Königswasser, fällt das iridiumhaltige Platin mit Salmiak, trocknet,
glüht den Niederschlag und erhält auf diese Weise eisenfreies,
iridiumhaltiges Platin.

Verfolgt man die Operationen, welche bei Anwendung dieser
Methode vorgenommen werden müssen, um reines Platin zu erhalten,

1) Erdmann Journal f. prakt. Chem. Jahrg. 1844 Bd XXXII pag. 482.

so muss man gestehen, dass dieselbe höchst zeitraubend und kostspielig ist. In der That giebt dieses Verfahren viele Filtrationen, welche immer Verluste bewirken, die bei so edlen Metallen wohl zu berücksichtigen sind. Sodann bringt man mit der Kalkmilch verschiedene Unreinigkeiten in die Erzlösung hinein und erhält enorme Mengen von Gyps, die wieder getrennt werden müssen. Vor Allem aber erzielt man kein reines Metall, was doch der Zweck der vielen Operationen sein soll. Somit lag der Wunsch nahe die Behandlung mit Kalkmilch auf irgend eine Art entbehrlich zu machen. Bevor zur Auffindung eines neuen Weges, reines Platin zu gewinnen, geschritten werden konnte, musste vor Allem die Döbereiner'sche Methode einer genaueren Untersuchung unterzogen werden, da die Analyse ¹⁾ des nach diesem Verfahren erhaltenen Platinschwamm's folgendes merkwürdige Resultat ergab:

Platin	81,01
Rhodiumhaltiges Iridium	17,85
Eisen	0,44
Sand und Tiegelmasse	0,47
	99,77

Die gefundenen 17,85 Proc. rhodiumhaltigen Iridiums liessen die Vermuthung zu, dass der Kalk die angebliche Trennung gar nicht, oder wenigstens sehr unvollkommen, bei Anwendung im Grossen bewerkstellte. Der Kalkniederschlag, der auf der Münze erhalten wird, musste zuerst untersucht werden, was bis dahin von Niemandem, auch von Claus nicht, ausgeführt war, da dieser Niederschlag von der Münze nicht erhalten werden konnte. Mit ungemeiner Munificenz wurde mir reichhaltiges Material durch Vermittelung Sr. Excellenz des Herrn Directors des Bergdepartements General von Rchette, auf Befehl des Herrn Finanzministers von Reutern zu Gebote gestellt.

1) Wie diese Analyse ausgeführt worden ist, wird auf Seite 39 genau beschrieben werden.

Es wurden sogleich 150 Gramm des Kalkniederschlages in Arbeit genommen, um die qualitative und eine annähernde quantitative Zusammensetzung des Niederschlages zu ermitteln. Man löste die Masse in reiner concentrirter Salzsäure, dampfte zur Trockne ein und löste hierauf wieder in Wasser. In der Auflösung befanden sich die Platinmetalle nebst den übrigen in dem Kalkniederschlag enthaltenen unedlen Metallen. Die Lösung wurde vom Gypse, der sich beim Auflösen abgeschieden, getrennt. Das Gewicht des Gypses betrug 60 Gramm ¹⁾. Die Metalle reducirte man aus der Lösung durch Zink und zwar wurden 157 Gramm Zink angewandt. Während der Reduction erhitzte man die Flüssigkeit sehr mässig und fügte allmählich Salzsäure hinzu. In 12 Stunden war die Reduction vollkommen beendet. Die Zinkplatte wog nach der Reduction 87 Gramm. Die reducirten Metalle wurden mit Salpetersäure behandelt, wodurch Palladium und Kupfer in Lösung gingen. Das Palladium trennte man vom Kupfer durch Cyanquecksilber, jedoch nur unvollständig, da bei Gegenwart von viel Kupfer sich zugleich Cyankupfer niederschlägt. Das getrocknete Cyanpalladium wurde in einen gewogenen Porcellantiegel gebracht, um durch Erhitzen das Cyan zu vertreiben und auf diese Weise das reine Metall zu erhalten. Bei ganz niedriger Temperatur erhitzte man den Porcellantiegel, der hoch über dem Bunsen'schen Gasbrenner sich befand. Trotz dieser bei allen Bestimmungen des Palladiums beobachteten Vorsichtsmassregel, traten Explosionen ein, die meist Tiegel und Deckel in die Höhe schleuderten. Reines Cyanpalladium soll dergleichen Explosionen nie geben, wahrscheinlich war bei meinen Bestimmungen neben dem Cyanpalladium eine Osmiumverbindung, die häufig explosiver Natur sind. Die Bestimmung als Cyanpalladium suchte ich zu umgehen, da sie an und für sich, auch wenn keine

1) Woher die Schwefelsäure stammt ist mir ganz unbegreiflich, da der Kalkniederschlag auf der Münze erst mit Schwefelsäure behandelt wird, um aus demselben das Platin zu gewinnen. Auf der Münze konnte ich keine Aufschlüsse erhalten.

Explosionen eintreten, unbequem ist. Die Lösung muss vollkommen neutral sein, welcher Punkt gewöhnlich sehr schwer zu treffen ist, sodann ist das Operiren mit dem gefährlichen Cyanquecksilber und den Cyandämpfen unangenehm. Ich trennte daher bei allen weiteren Analysen aus der verdünnten salpetersauren Lösung das Palladium, vom Kupfer durch Schütteln der Flüssigkeit mit Quecksilber in einer gut verschliessbaren Flasche. Das Quecksilber fällt nur das Palladium nicht aber das Kupfer. Das Palladium nebst dem Quecksilber wird abfiltrirt, das Quecksilber unter den nöthigen Vorsichtsmassregeln vertrieben und so das metallische Palladium vollkommen rein, ohne irgend welche störende Explosion, erhalten. Zwar operirt man auch hier mit den gefährlichen Quecksilberdämpfen, erhält aber genaue Resultate. Aus dem Filtrat wird das Kupfer auf gewöhnliche Weise bestimmt. Der von der Salpetersäure nicht aufgelöste Antheil der reducirten Metalle wog gegen 9 Gramm. Er bestand vor Allem aus Platin, denn die 9 Gramm Metall lösten sich beinahe vollständig in Königswasser, welches durch die übrigen Platinmetalle wohl dunkel gefärbt war, jedenfalls aber nur Spuren derselben anzeigte. Die übrigen Bestandtheile wurden nur qualitativ bestimmt und sind aus der quantitativen Analyse zu ersehen. Kleinere Portionen des Kalkniederschlages wurden ähnlich und auf anderen Wegen verarbeitet, das Resultat blieb dasselbe. Man erhielt statt wie zu erwarten das Platin nur untergeordnet, die übrigen Platinmetalle vorwiegend, im Gegentheil hauptsächlich Platin und immer nur Spuren der übrigen Platinmetalle. Genaue quantitative Analysen dieses Kalkniederschlages, die unter Professor Bunsen's Leitung ausgeführt sind, ergaben dasselbe merkwürdige Resultat. Der zur Trennung der Platinmetalle von den übrigen Gemengtheilen des Niederschlages eingeschlagene Weg war folgender:

Man schmilzt etwa 10 Grm. bei 100° getrockneter Substanz mit 15 Grm. kohlensaurem Natron und 1 Grm. Salpeter 1 bis 1½ Stunden lang in einem geräumigen offenen Platintiegel vor der Bunsen'schen Gasbläserlampe und digerirt dann die Schmelze so

lange mit Wasser, bis alles Lösliche extrahirt ist. Der gelöste Theil A und der unlösliche Rückstand B werden jeder für sich untersucht. Die Lösung A enthält Kieselsäure, Schwefelsäure, Chromsäure und Chlorwasserstoffsäure. Man wiegt die Flüssigkeit in einer Gewichtsbürette und theilt sie in drei Gewichtsportionen. In der ersten wird Kieselerde und Chromoxyd, in der zweiten Schwefelsäure und in der dritten Chlorwasserstoffsäure auf gewöhnliche Weise bestimmt. Der Rückstand B enthält Kupferoxyd, Eisenoxyd, Thonerde, Kalkerde, Magnesia und die Platinmetalle. Man digerirt dieselben wiederholt und lange mit Salzsäure, wobei ein Rückstand C, der aus kupferhaltigem Platin mit etwas Palladium besteht, zurückbleibt und die übrigen Gemengtheile nebst etwas Palladium gelöst werden. Von der so erhaltenen, gleichmässig gemischten und gewogenen Lösung wird ein Theil abgewogen und das Palladium, wie oben angegeben, durch Quecksilber gefällt, die abfiltrirte Flüssigkeit mit Salzsäure etwas eingedampft, Kupfer nebst Quecksilber aus der mit Wasser verdünnten Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt und das Kupfer in dem Niederschlage auf gewöhnliche Weise bestimmt. Die Flüssigkeit enthält jetzt nur noch Eisenoxyd, Thonerde, Kalkerde und Magnesia, die leicht nach bekannten Methoden zu trennen sind. Die Metalle im Rückstande C werden in derselben Weise, wie es weiter unten bei der Analyse des Platinschwamms auf Seite 39 angegeben ist, bestimmt. Wasser und Kohlensäure, welche die untersuchte Substanz ausserdem noch enthält, wurden nicht besonders bestimmt, sondern als Verlust in Rechnung gebracht. Vom Iridium finden sich nur unwägbare Spuren:

Schwefelsaurer Kalk	43,09
Kalkerde	3,24
Magnesia	0,89
Eisenoxyd	21,42
Eisenchlorid	7,14
Chromoxyd	1,41
Thonerde	0,79
Kieselerde	0,59

Kupferoxyd	9,58
Platinoxyd	3,86
Palladiumoxyd	1,95
Verlust (Wasser und Kohlensäure) .	6,04
	100,00.

Man wird annehmen dürfen, dass das Eisen als Oxychlorid, das Platin als Platinoxydalkali und Palladiumoxydalkali, ein Theil des Kalks als kohlensaures Salz und die übrigen Oxyde als Hydrate in dem Gemenge enthalten sind.

Die fast völlige Abwesenheit von Iridium, Rhodium und Ruthenium in dem Kalkniederschlage, beweist, dass nur das Palladium und theilweise das Platin, keineswegs aber die übrigen Platinmetalle durch Kalkwasser gefällt werden. Die Rolle, welche das Kalkwasser bei dieser Scheidung spielt, ist eine ganz andere: sie beruht darauf, dass die dem Platin beigemengten Bichloride der übrigen Platinmetalle durch die Kalkmilch in niedere Chlorstufen übergehen, die durch Chlorkalium oder Salmiak nicht mehr fällbar sind. Iridium, Rhodium, Ruthenium, Osmium und ein Theil des Palladiums bleibt mit dem Platin als Sesquioxyd in Lösung, nur ein Theil des Palladiums und gegen 4 Proc. Platin geht in den Kalkniederschlag ein. Wenn daher die Lösung, die das reine Platin allein enthalten soll, eingedampft wird, so erhält man, wie die Analyse auf Seite 12 zeigt, ein Product, welchem nicht weniger als 17,8 Proc. der übrigen Platinmetalle, die aus der Lösung stammen, beigemengt sind. Die Reduction der Platinmetalle durch Kalkwasser zu Sesquioxiden ist zu dem so unvollständig, dass das Platin, welches man aus den mit Kalkwasser behandelten Lösungen durch Fällen mit Salmiak gewinnt, noch mit einer verhältnissmässig sehr grossen Menge der zu beseitigenden Platinmetalle verunreinigt ist. Claus ¹⁾ giebt bei Gelegenheit seiner Untersuchung über die Döbereiner'sche Methode folgende Versuche an, die ich hier der Uebersichtlichkeit wegen

1) Journal f. prakt. Chemie. Jahrg. 1844. Bd. XXXII., S. 484.

wörtlich anführe: „Reines Iridiumchlorid wurde mit einem Ueberschusse von Kalkmilch vermischt, bis zur stark alkalischen Reaction. Es fällte sich hierbei nach dem Abklären Iridiumoxyd als schwarzes Präcipitat, das mit dem weissen Kalkniederschlage eine graue Farbe hatte. Die Lösung war hell-gelb grünlich gefärbt, enthielt noch viel Iridium und gab beim Erhitzen einen reichlichen Niederschlag von blauem Iridiumoxyd. Der Erfolg war derselbe bei coucentrirten, als auch bei verdünnten Lösungen des Iridiumchlorids.“ Wir sehen aus diesen Versuchen, dass Claus sogar bei stark alkalischer Reaction, also bei Anwendung eines grossen Ueberschusses an Kalkmilch, in der Lösung noch viel Iridium fand. Nun wird aber bei Anwendung dieser Methode auf der Petersburger Münze kein Ueberschuss an Kalkmilch angewandt, damit nicht zu viel Platin in den Niederschlag eingehe, sondern um dieses zu verhüten im Gegentheil schwach saure Reaction eingehalten. Es erklärt sich daraus sehr einfach, dass bei dieser Art zu operiren gar kein Iridium niedergeschlagen wird, sondern nur ein Theil dieses Metalls zu Sesquioxid reducirt in der Lösung beim Platin verbleibt. Diese Thatsache habe ich durch vielfache Versuche bestätigt gefunden. Eine reine Lösung von Chlorkalium-Iridiumchlorid mit Kalkwasser bis zur schwach sauren Reaction versetzt, gab keinen Niederschlag, sondern die Lösung wurde entfärbt. Erst bei Anwendung eines grossen Ueberschusses an Kalkmilch, und hauptsächlich beim anhaltenden Kochen, ergab sich ein Niederschlag. Dasselbe findet beim Rhodium statt, das Metall wird auch bei Anwendung von einem Ueberschuss an Kalkmilch erst nach längerem Stehen und Erhitzen zum Theil gefällt. Meine Versuche werden vollkommen durch Claus bestätigt. Er giebt an, dass: „Wenn man eine Lösung des Natrium-Rhodiumchlorids mit einem Ueberschusse von Kalkmilch vermischt, so fällt anfangs kein Rhodiumoxyd nieder, sondern die Flüssigkeit klärt sich und der Kalk sammelt sich am Boden des Gefässes als ein vollkommen weisses Pulver. Nach Verlauf einer halben Stunde wird die Lösung trübe, die schöne pur-

purrothe Farbe ändert sich in Hellgelb um, und es setzt sich hierauf eine Schicht citronengelben Rhodiumoxyds auf dem Kalke ab. In der Flüssigkeit bleibt jedoch etwas Rhodium gelöst.“

Was das Palladium anbetrifft, so hat schon Döbereiner selbst zugegeben, dass nur ein Theil desselben gefällt wird. Claus bestätigt dieses, und meine Versuche stimmen damit überein. Osmium wird gleichfalls nur partiell durch einen Ueberschuss an Kalkmilch gefällt.

Claus gab die oben bemerkten Angaben über dieses Verfahren, zeigte also zuerst, dass die Döbereiner'sche Methode keine scharfen Resultate giebt. Da er jedoch den Kalkniederschlag nicht in Händen hatte, so konnte er den Schluss nicht ziehen, dass die Methode im Grossen gar nicht anzuwenden sei. Nach den von mir gemachten Untersuchungen und Beobachtungen, glaube ich behaupten zu dürfen, dass diese Methode vollkommen zu verwerfen ist. Ihr Zweck, das Platin von den übrigen Metallen dieser Gruppe zu scheiden, bleibt unerreicht, sofern die verschiedenen, zeitraubenden, kostspieligen Operationen als Resultat der ganzen Arbeit ein Platin liefern, das von allen Platinmetallen, mit Ausnahme eines Theils des Palladiums, begleitet ist. Zudem hat man den Nachtheil, dass gegen 4 Proc. Platin in den Niederschlag eingehen, aus dem man mit Kostenaufwand und natürlich auch Verlust an edlem Metalle dasselbe gewinnen muss. Somit ist es eine rein imaginäre Reinigung des Erzes, die auf der Münze seit dem Jahre 1841 bis heute betrieben wird. Selbst da wo es Nichts verschlägt, ein unreines Metall mit veränderlich wechselndem Platingehalt zu erhalten, muss diese Methode aufgegeben werden. Der als Nebenproduct fallende Kalkniederschlag enthält noch nahe an 4 Proc. Platin, welches in einer Mischung darin enthalten ist, wie sie zur Extraction des Platins kaum ungünstiger gedacht werden kann. Die Beimischung von 40 Proc. Gyps macht die Extraction des Metalls zu einer im hohen Grade unbequemen und kostspieligen Operation, welche nicht viel weniger Aufwand und Arbeit in Anspruch nimmt, als die ursprüng-

liche Bearbeitung des Erzes selbst. Jede Methode, welche gestattet, die bei der Scheidung des Metalls in den Materialien unvermeidlich zurückbleibenden Mengen von Platin zu vereinigen und in einer concentrirteren Form auf einfache und ökonomische Weise auszuscheiden, wird daher diesem Verfahren vorzuziehen sein.

Nach Betrachtung der im Grossen auf nassem Wege angewandten Verfahren der Platinreinigung, bleiben noch die in neuester Zeit von St. Claire-Deville und Debray ¹⁾ gefundenen Methoden, nach denen man auf trockenem Wege reines Platin erhalten soll, zu besprechen und die von mir in Betreff derselben gemachten Erfahrungen mitzutheilen.

Diese beiden sehr umfangreichen Arbeiten, die für die technische Verarbeitung des Platinerzes epochemachend und bahnbrechend geworden sind, haben von allen Seiten die günstigsten Beurtheilungen erfahren. Claus ²⁾ fällt schon 1860, also noch vor dem Erscheinen der zweiten Arbeit, folgendes Urtheil: „Die neueste Arbeit dieser ausgezeichneten Chemiker ist unstreitig epochemachend für die Geschichte des Platins und verspricht diesem eine glänzende Zukunft. Das Platin wird ohne Zweifel in Folge dieser neuen Entdeckungen zu einer weit allgemeineren Anwendung kommen, als es bisher der Fall war, da der sehr hohe Preis desselben durch die neue Schmelzungsmethode aus den Erzen bedeutend herabsinken muss.“ Aehnliche Urtheile sind, wie erwähnt, von den competentesten Richtern gefällt und es kann gewagt erscheinen, wenn ich es unternehme zu zeigen, dass auch diese Methoden, wenngleich für die Technik von grösster Wichtigkeit, die Aufgabe im Grossen reines Platin darzustellen, nicht gelöst haben. Hätten die beiden Chemiker nur die neuen Methoden mitgetheilt, ohne so vielfach die Behauptung aufzustellen, dass sie nach einzelnen derselben chemisch-

1) Annales de Chimie et de Physique. Troisième Série. Tome LVI. 1859 et Tome LXI. 1861.

2) Mélanges Phys. et Chim. tirés du Bulletin de l'Académie Impériale de St. Pétersbourg. Tome IV. Livraison 2 et 3. 1860 pag. 294.

reines Platin, sowie auch die übrigen Platinmetalle in vollkommen reinem Zustande erhalten, so wäre die Beurtheilung derselben eine viel einfachere. In der Wirklichkeit kann nach den angegebenen Methoden, wenigstens im Grossen, kein reines Platin erhalten werden. Durch Versuche konnte ich dieses nur an der zweiten von ihnen aufgestellten Methode, der sogenannten „*méthode mixte*“ nachweisen. Was die übrigen Verfahren anbetrifft, so muss ich mich leider beschränken das über dieselben von verschiedener Seite mir bekannt gewordene mitzutheilen, da ich nicht die bedeutenden Mittel besass, um die sämtlichen Versuche nachzumachen.

Die zweite Arbeit wurde von Deville und Debray auf Wunsch der russischen Regierung unternommen, die wie in der Einleitung angegeben, seit 1859 die Frage behandelte, ob es nicht zweckmässig wäre, Platinmünzen wieder im Umlauf zu setzen. Somit mussten die beiden Chemiker bei ihren Arbeiten diesen Zweck, nämlich Prägung von Platinmünzen, im Auge haben.

Es ist eine Streitfrage gewesen, ob die Platinmünzen aus einer constanten Legirung der drei Metalle: Platin, Iridium und Rhodium bestehen müssen, oder ob eine variable zulässig sei. Je nachdem diese Frage entschieden wird, hängt die Anwendbarkeit der nach den Deville-Debray'schen Methoden erhaltenen Producte zur Prägung von Platinmünzen ab. Der Akademiker Jacoby ¹⁾, welcher sich während längerer Zeit in Paris aufhielt und den Deville-Debray'schen Arbeiten folgte, hat seine Ansicht hierüber ausgesprochen. Jacoby meint, dass die Frage, ob eine Platinmünze aus reinem Platin, oder einem Gemenge von Platin und Iridium zu bestehen habe, nicht schwer zu entscheiden sei, und zeigt, dass eine Legirung vollkommen zulässig wäre, die auch keine constante Zusammensetzung besitzen würde. Da nämlich das Iridium und Rhodium noch werthvollere Eigenschaften, als das Platin selbst besitzen, so kann seiner Ansicht nach, eine verschiedene Beimengung dieser

1) О платинѣ и употребленіи ея въ видѣ монеты. С. Петербургъ 1860 г.

Metalle zur Münze nicht als Fälschung derselben angesehen werden. Sodann ist ihr specifisches Gewicht so viel schwerer, als das aller übrigen Metalle, dass dasselbe ihren Werth garantirt. Die Münze ist, wie Jacoby meint, noch dadurch um so mehr geschützt, als die Schmelzmethode keine Beimengungen fremder Metalle zulässt. Die mir vom Bergdepartement zur Disposition gestellten Acten, die über die Wiedereinführung der Platinmünze handeln, zeigen, dass das Finanzministerium mit dieser Ansicht, über eine nicht constante Zusammensetzung der Platinmünze, nicht übereinstimmte. Dieses bildete mit einem Grund die Deville-Debray'sche Methode für's Erste nicht, zum Zweck der Verarbeitung des Platinerzes auf der Münze, einzuführen. Gerade dieser Umstand gab mir den Gedanken eine Methode zu suchen, die reines Platin liefert, das zur Prägung der Münzen verwandt werden könnte.

Wäre es möglich zugleich eine billige Methode zu finden, die reines Iridium liefert, so könnte man die beiden Metalle in einem bestimmten Verhältnisse nach der Deville-Debray'schen Methode zusammenschmelzen und eine Münze von constanter Zusammensetzung erhalten. Die von mir gefundene Methode chemisch reines Iridium darzustellen, ist jedoch viel zu zeitraubend und kostspielig, um das gewünschte Material im Grossen zu liefern, wogegen ich die erste Aufgabe, reines Platin darzustellen, gelöst zu haben glaube. Eine eingehende Erörterung über die Art der Zusammensetzung der Platinmünze, kann hier nicht weiter besprochen werden. Die gemachten Andeutungen zeigen weshalb die Regierung die Deville-Debray'schen Methoden gleich von Anfang an für nicht anwendbar erklärte.

Was die erste Arbeit selbst anbetrifft, so liefert sie ausser den Studien über die einzelnen Metalle, drei Methoden: 1) um reines Platin fabrikmässig darzustellen, 2) um Platin-Iridium-Rhodiumlegirungen durch einfache Schmelzung zu erhalten, 3) um Legirungen dieser drei Metalle nach verschiedenen Proportionen zu gewinnen, indem Platin - Rückstände, oder Osmium - Iridium,

von bekanntem Metallgehalt, mit dem Platinerz zusammengesmolzen wird.

Nach der ersten Methode soll nach den Verfassern reines Platin erhalten werden können, was bei einem auch nur flüchtigen Ueberblicke derselben als unmöglich erscheinen muss.

Das Platinerz wird mit Bleiglanz in Flammöfen geschmolzen, wodurch ein Bleiregulus erhalten wird, der nur die Platinmetalle enthält, nicht aber das Osmium-Iridium und die unedlen Metalle. Nach Abtreiben des Bleis wird das Platin geschmolzen. Wie hier reines Platin resultiren soll, ist mir unbegreiflich!

Die zweite Methode, die sogenannte einfache Schmelzmethode, liefert eine Legirung der drei Metalle: Platin, Iridium und Rhodium.

Nach der dritten Methode, die in der Ausführung mit der zweiten vollkommen übereinstimmt und im einfachen Schmelzen des Erzes mit Platinrückständen, oder Osmium-Iridium besteht, soll eine Legirung nach verschiedenen, beliebigen Verhältnissen resultiren. Man fügt dem Platinerz, dessen Zusammensetzung bekannt ist, Osmium-Iridium, oder Platinrückstände, gleichfalls von bekannter Zusammensetzung, zu. Das Probiren des Platinerzes und des Osmium-Iridiums, das aus einzelnen Körnern besteht, die verschiedene Zusammensetzung haben, wird meiner Ansicht nach nicht die Möglichkeit geben eine bestimmte Legirung zu erzielen, was Deville und Debray jedenfalls glauben. Dieses muss man wenigstens folgender Stelle, die sich in ihrer ersten Arbeit findet, entnehmen ¹⁾: „Préparation d'alliages en proportions variées. La méthode que nous venons d'indiquer nous permettra de produire des alliages ternaires dans des proportions à peu près quelconques, soit en mélangeant à des minerais connus des osmiures d'iridium ou des résidus dont la composition a été déjà donnée.“

In der zweiten Arbeit, die 1861 erschienen, werden, was die Verarbeitung des Platinerzes anbetrifft, zwei neue Verfahren ange-

1) Annales de Chimie et de Physique. Tome LVI. 1859 pag. 493.

geben und die in der ersten Arbeit im Kleinen ausgeführte, direkte Schmelzmethode im Grossen wiederholt. Das erste Verfahren, welches das der Cupellation genannt wird, soll nach den beiden Chemikern gleichfalls chemisch reines Platin liefern.

Man schmilzt nach ihnen zunächst das zu behandelnde Platinerz mit 1 Theil Bleiglanz und $\frac{1}{2}$ Theil Blei bis zur vollständigen Zersetzung, führt hierauf Luft zu, bis aller Schwefel oxydirt, als schweflige Säure entfernt ist und das Blei eben anfängt sich mit dem Sauerstoff zu verbinden. Setzt man jetzt etwas Braunstein und Glas zu, so erhält man eine leicht flüssige Eisen, Kupfer, Mangan und Blei enthaltende Schlacke und eine von Eisen und Kupfer ziemlich freie Legirung des Bleis mit den nutzbaren Metallen des Erzes. Die letztere wird von der ersteren getrennt, in haselnuss-grosse Stücke zerschlagen und der Cupellation unterworfen. Bei dieser Operation entweicht das Blei bis auf 5 bis 7 Proc., das Platin bleibt im porösen Zustande zurück, und oft scheidet sich auf der Oberfläche desselben ein schwarzes krystallinisches Pulver ab, welches die ganze Menge, oder den grössten Theil des Rhodiums und Iridiums in Form von RhO und IrO_2 , PbO enthält. Da dieses Pulver leicht durch Bürsten und Waschen abgetrennt werden kann, so schlagen die Verfasser vor, auf diese Weise das reine Platin mittelst dieser Methode darzustellen. Das so erhaltene Platin wird im Kalköfen mit Hülfe des Sauerstoffgebläses gefeint und geschmolzen. Wie weit man durch Bürsten und Waschen die Oxyde vom Platin trennen kann, habe ich bei der „méthode mixte“ erfahren, wo man ähnlich zu verfahren hat. Ich fand, wie ich weiter unten zeige, dass dieses Verfahren nicht so gute Resultate liefert, wie die Verfasser es meinen. Deville und Debray geben selbst zu, dass nur oft, nicht immer, diese Auscheidung der Oxyde stattfindet, dass zugleich nur der grösste Theil der Oxyde abgeschieden werde. Man ersieht schon aus ihren eigenen Angaben, dass hier von keinem chemisch reinem Product die Rede sein kann.

Was die „méthode mixte“ anbetrifft, so habe ich über dieselbe

mehrfache Versuche vorgenommen, aber nie auch nur annähernd reines Platin erhalten können. Deville und Debray geben zuerst ein Verfahren zum Probiren der Erze nach dieser Methode an, welches sich vom eigentlichen Verfahren der Verarbeitung des Erzes unterscheidet.

Man löst zum Probiren Erz in Königswasser auf, dampft die gelösten Chloride mit concentrirter Schwefelsäure zur Trockne ein, bringt die Masse in einen Porzellantiegel, der noch in einen hessischen Tiegel gestellt wird und erhitzt in einem Kohlenofen bis zur Rothgluth. Nach dem Erkalten hat man im Tiegel ein glänzendes Pulver, welches reines Platin sein soll und ein schwarzes feines Pulver, welches die Oxyde der übrigen Platinmetalle enthält. Durch Decantiren werden sie vom reinem Platin getrennt.

Diese ganze Operation habe ich vielfach wiederholt, bekam aber sehr ungünstige Resultate. Es ging beim Decantiren entweder Platin mit den Oxyden in's Waschwasser, oder ein Theil des schwarzen Pulvers blieb beim Platin. Wenn also dieses Decantiren keine Trennung ohne Verlust ermöglicht, so ist meiner Ansicht nach dieses noch nicht die schlimmste Seite der Methode. Hat man angenommen das Platin vollkommen ausgewaschen, so dass sogar ein Theil desselben mit den Oxyden in's Waschwasser gegangen ist, und prüft man das zurückbleibende Metall, indem man es mit concentrirtem Königswasser stundenlang behandelt, so bleibt immer ein unlöslicher Rückstand von Iridium und Rhodium nach. Die Lösung wird dabei dunkel gefärbt, was gleichfalls ein Zeichen der Unreinheit des Platins ist.

Bei Verarbeitung des Platinerzes nach der „*méthode mixte*“ verfahren die Verfasser noch einfacher. Das Erz wird in Königswasser gelöst, die Lösung zur Trockne eingedampft, wodurch die Chloride zersetzt werden und das reducirte Platin von den nicht reducirten Metalloxyden durch Decantiren getrennt. Das so erhaltene Platin enthält nach den Verfassern noch etwas durch Salpetersäure ausziehbares Palladium und soll bis auf eine Spur Iridium rein und nach dem Schmelzen äusserst weich und ductil sein.

Platin das nach dieser Methode von mir dargestellt war, gab beim Auflösen in Königswasser einen unlöslichen Rückstand, der 0,4 bis 0,48 Proc. betrug. Die dunkelgefärbte Lösung enthielt gegen 6 Proc. Iridium und Rhodium.

Die betrachtete zweite Arbeit enthält noch ein besonderes Kapitel über das Iridium. Die Verfasser benutzten zu ihren Untersuchungen das vor vielen Jahren auf der Münze gewonnene Iridiumoxyd. Auf Seite 85 ihrer Arbeit ¹⁾ ist die Analyse dieses Materials angegeben.

Ich hatte dasselbe Material aus demselben auf der Münze sich befindlichen Haufen zur Untersuchung erhalten und verwandte es hauptsächlich zur Darstellung von chemisch reinem Iridium nach einer Methode, die im zweiten Abschnitt dieser Arbeit näher beschrieben ist. Auch ich führte zwei Analysen dieses kostbaren Materials aus und benutzte dazu zwei Proben aus ganz verschiedenen Tiefen des mir zur Disposition gestellten Kastens, der ein Pud = 16,3804 Kilogramm dieses Materials enthielt. Nach Deville und Debray soll die Zusammensetzung desselben eine variable sein, was wohl möglich, ja sehr wahrscheinlich ist, die grosse Differenz, die meine beiden Analysen mit der ihrigen zeigen, wundert mich dennoch:

Analyse von Deville u Debray.	Von mir ausgeführte Analysen.	
	Analyse I	Anl. II.
Flüchtige Substanz	Rhodium und Ruthenium	
Lösliche Substanz	enthaltendes Iridium .	
Oxyde des Eisens, Kupfers und	71,01	70,08
Palladiums	Palladium	0,81 0,85
Rhodium	Kupfer	3,55 3,61
Platin	Eisen	3,04 4,03
Iridium und Verlust	Kieselerde	0,55 1,34
100,00	Thonerde	0,37 0,32
	Kalkerde	4,70 4,51
	Chlornatrium	14,12 14,10
	Beigemengter Sand . . .	1,13 1,22
	99,28	100,06

Die geringe Uebereinstimmung hängt meiner Ansicht nach von der von Deville und Debray zur quantitativen Analyse in Anwendung gebrachten Methode ab, die zu diesem Zwecke keine genügend

1) Annales de Chimie et de Physique. Tome LXI. 1861.

genauen Resultate liefern kann. Auf ihre Arbeit selbst verweisend (Seite 76—88 ¹⁾), muss ich mich hier begnügen anzugeben, wie ich dasselbe Material analysirt habe.

Das feine blauschwarze Pulver wurde zuerst mit Wasser und Salzsäure behandelt, der Auszug ergab: Kieselerde, Kalkerde, Eisen, Kupfer und Chlornatrium. Der Rückstand wurde nach einer von Bunsen angegebenen Methode weiter behandelt ²⁾. Man trocknete denselben und schmolz ihn in einem kleinen Porzellantiegel über einer Bunsen'schen Lampe mit dem zwanzigfachen Gewicht vollkommen reinen Zinkes unter Zusatz von Salmiak. Der Salmiak bewirkt die Bildung des Chlorzinkes, welches die entstehende Oxydhaut zu basischem Chlorid auflöst und so die Lösung der Metalle im Zink erleichtert. Man erhielt auf diese Weise in kürzester Zeit einen schönen Zinkregulus, der die Platinmetalle nebst Kupfer enthielt, die übrigen Metalle und Beimengungen waren vom Zink dagegen nicht aufgenommen,

Der auf beschriebene Weise erhaltene Zinkkuchen, der sämtliche edle Metalle und einen Theil der unedlen enthält, wird nach dem vorsichtigen Abspülen mit heissem Wasser, vermittelt einer Pincette, aus dem Porzellantiegel genommen und in einem geräumigen Becherglase in Salzsäure oder Schwefelsäure gelöst. In der Lösung wird sogleich das darin möglicherweise enthaltene Eisen durch Titration bestimmt, die Platinmetalle abfiltrirt und weiter nach der auf Seite 39 angegebenen Methode analysirt.

In dem gegenwärtigen Falle war kein Eisen in den Zinkregulus eingegangen.

Wenn nun gezeigt worden ist, dass die sämtlichen Deville-Debray'schen Methoden kein reines Platin liefern können, so bleibt

1) Annales de Chimie et de Physique. Tome LXI. 1861.

2) Bunsen giebt in seiner neuesten Arbeit „Ueber das Rhodium.“ Ann. der Chem. u. Pharm. Vol. CXLVI pag. 71, die während des Druck's dieser Abhandlung erschienen, eine ausführliche Beschreibung der Extraction der Platinmetalle mittelst Zink und Salmiak.

noch zu betrachten wie weit das nach irgend einer der Methoden erhaltene Product, namentlich die Legirungen, in der Technik zur Darstellung von Apparaten verwerthet werden können.

Die von mir über diesen Gegenstand von den verschiedensten Seiten gesammelten Notizen dürfen hier einen Platz finden, insofern man aus denselben ersehen kann, dass die Schmelzmethode nicht, wie die beiden französischen Chemiker so vielfach in ihrer Arbeit ausgesprochen haben, von jetzt an die einzig anwendbare sei.

Die rühmlichst bekannten Fabrikanten Desmoutis, Chapuis und Quennessen ¹⁾ gaben im März 1861 dem russischen Finanzminister folgendes Urtheil über diese neue Methode ab:

„Monsieur le Ministre! Notre associé Monsieur Quennessen de retour de St. Pétersbourg nous apporte le marché contracté avec Votre Excellence, et dont nous vous remercions. En même temps nous venons, tous les trois, Vous confirmer l'exactitude des assertions que Monsieur Quennessen Vous exprimés au sujet de nouveaux procédés de fusion dont on fait tant de bruit et dont nous désirons Vous confirmer l'état pratique à notre point de vue.

Propriétaire nous même, et exclusivement, de ce procédé de fusion breveté chez nous, et auquel nous avons dû nécessairement apporter tous nos soins pour l'exploiter sous tous les rapports, nous sommes forcés de Vous dire que nous ne pouvons jusqu'ici l'employer que pour des resontes des nos rognures, c'est-à-dire des resontes de Platine déjà allié, à cause de la résistance qu'offre cette nature à la dissolution, sans avoir jusqu'ici appliquer cette méthode aux minerais, pour éviter des mécomptes, qui à tout prendre, ne donneraient encore que des résultats incertains et sans titre positif. Cette fonte des minerais n'offre donc rien de pratique pour nous industriels sérieux. Mais ce que notre expérience et nos travaux nous on fait appliquer jusqu'ici de plus avantageux pour le traitement des minerais de Russie, c'est de les attaquer de la manière la plus

1) Aus den Acten des Bergdepartements.

énergique par l'acide nitro-muriatique, puis de précipiter par le Chlorhydrate d'Ammoniaque avec le Platine, la quantité d'Iridium précipitable et qui est à peu près constante.

Cels sont, Monsieur le Ministre, les faits exacts qu'il est de notre devoir de Vous confirmer.

H. Desmoutis, Chapuis, Quennessen

Fabricants affineurs de Platine Paris."

Paris 22. Mars 1861.

Dieselben Fabrikanten schreiben an den Director der Petersburger Münze General-Lieutenant Boutenieff:

„ Nous avons seulement oublié de noter dans cette lettre une chose connue, c'est que plus le platine contient d'Iridium, moins il a de valeur réelle, il en a été toujours ainsi de tout temps, si Monsieur le Ministre vous consultait à ce sujet, veuillez être assez bon pour lui faire part de notre omission. " . .

Weiter findet sich in den Acten des Bergdepartements in der Vorstellung desselben an den Reichsrath, in Betreff der Deville-Debray'schen Methode, folgende Bemerkung:

„Der Pariser Fabrikant, Herr Quennessen, der sich in Petersburg aufhielt, und mit den Herrn Desmoutis und Chapuis Besitzer der grössten und bedeutendsten bisher bekannten Platinfabrik ist, machte die Mittheilung, dass die Schmelzmethode bis jetzt auf ihrer Fabrik nur da in Anwendung kommt, wo man nur geringe Mengen des Metalls nöthig hat und namentlich wenn die Reinheit des Metalls gar nicht in Betracht kommt. Beim Verarbeiten grösserer Mengen Erz müsse jedoch das frühere Verfahren auf nassem Wege angewandt werden, nicht nur um reines Platin zu erhalten, was man vermittelst der Schmelzmethode niemals gewinnen kann, sondern auch der Einfachheit des alten Verfahrens wegen. Zudem hat Herr Quennessen bemerkt, dass wenn auch in Paris eingeschmolzenes Stück Platin von 32 Pfund = 13,106 Kilogramm erhalten sei, so wäre viel Zeit bei dieser Arbeit geopfert und der-

artige Ausgaben gemacht, die beim fabrikmässigen Betriebe nicht zugelassen werden können.“

Diesen Meinungen sind die französischen Fabrikanten bis jetzt treu geblieben. In Prof. Dr. R. Wagner's ¹⁾ Bericht über das Platin auf der Pariser Industrieausstellung findet sich folgende Angabe: „Durch 6 Aussteller war das Platin in Paris vertreten: 1) Johnson, Matthey & Comp. in London. 2) Gebrüder P. u. M. Chapuis in Paris. 3) Desmoutis u. Quennessen in Paris. 4) Godard u. Labordenave in Paris. 5) Kaiserliche Münze in St. Petersburg. 6) W. Heraeus in Hanau. Von diesen 6 Ausstellern wenden nur zwei das Schmelzverfahren von Deville u. Debray an; in Frankreich will man von dieser Methode nichts wissen, sondern benutzt noch immer das alte Platinsalmiakverfahren. Das durch Schmelzen erhaltene Platin sei nicht so rein und homogen, wie das aus Platinschwamm gewonnene. Diese Ansicht wird in Paris bei den grösseren Platinfabrikanten festgehalten. In Frankreich löthet man die Platinartikel mit Gold, in der englischen Fabrik von Johnson, Matthey & Comp. dagegen bekanntlich mit Platin (*soudure autogène*). Ein französischer Platinfabrikant behauptet mit Platin allein könne man keine vollkommene Löthung erhalten, man müsste stets eine Platinlegirung anwenden.

Deville dagegen versicherte, dass man in der Fabrik von Matthey nur Platin, und zwar völlig reines zum Löthen benutze. Die reichste Platinausstellung war die von Johnson, Matthey & Comp, in London, den deutschen Schwefelsäurefabriken und Affiniranstalten, sowie den chemischen Laboratorien bereits rühmlichst bekannt ²⁾. Sie ist die erste und einzige Platinfabrik, welche die

1) Chemisches Centralblatt Nr. 29. pag. 464. 1868.

2) Ein Concentrirkessel für Schwefelsäure (von Matthey) zur täglichen Concentration von 8 Tonnen (= 160 Centner) Schwefelsäure kostet bei Johnson, Matthey & Comp 62,500 Frs.; ein Kessel für 5 Tonnen (= 100 Centner) 41,000 Frs. Das zu letzterem Kessel erforderliche Platin hat einen Metallwerth von 27,500 Frs.“ (Wagners Technologie 1868. S. 101.)

Schmelzmethode vollkommen adoptirt hat, und seit fast 8 (?) Jahren mit grossem Erfolge ausübt.

Zu den Oben von Wagner angeführten Nachtheilen des Schmelzverfahrens wäre noch das starke Spratzen des Platins hinzuzufügen, das ein steter Begleiter der Schmelzmethode ist. Dieses fand ich in den Acten des Bergdepartements bestätigt.

Am 25. März 1862 schreibt der Chef des Münzhofes General Boutenieff an's Bergdepartement „Nichts destoweniger besitzen leider alle Barren, welche ein etwas bedeutenderes Gewicht haben, im Inneren Höhlungen, in Form von Luftblasen, daher das geschmolzene Platin nach dem Walzen zur weiteren Verarbeitung zu Apparaten untauglich ist Weitere Versuche finde ich um so nothwendiger, als die bekannte Fabrik von Chapuis, Desmoutis und Quennessen das geschmolzene Platin zur Verarbeitung zu Apparaten für unbrauchbar hält.“

Auch hat sich die Verwaltung des Münzhofes mehrfach gegen die bedeutenden Kosten der Schmelzmethode ausgesprochen, die sich in Petersburg ganz anders gestalten, als in Paris, wie dieses leicht zu erwarten ist, wenn man das zu diesen Methoden nöthige Material in Betracht zieht.

Der zweite Fabrikant der die Schmelzmethode anwenden soll, ist Heraeus in Hanau. Er soll nach Deville und Debray ¹⁾ dieselbe schon vereinfacht haben. In demselben Aufsätze theilen die beiden Chemiker mit, dass nach in England gemachten Erfahrungen die aus gegossenem Platin gefertigten Kessel zur Schwefelsäurefabrikation viel dauerhafter, als solche aus geschmiedetem sind.

Das nach Wollaston's Methode bereitete Platin soll nach den Verfassern porös sein und heisse Säure durchsickern lassen. Auch enthält die aus Natronsalpeter bereitete Schwefelsäure oft

1) Journal f. prakt. Chemie. Bd. 87. pag. 294. Jahrg. 1862.

etwas Chlor, wodurch das Gold der Löthstellen in der Platinblase leicht angegriffen wird.

Man sollte daher als Loth das mittelst ihres Knallgas-Löthrohrs geschmolzene Platin anwenden, wie es nach ihrer Angabe schon längst in England geschieht, was auch schon wegen des Preises des Goldes im Vergleich zum Platin empfehlenswerth ist. Matthey hat Röhren nach diesem Verfahren, wie die Verfasser angeben, gefertigt, die ohne Fehler ausgezogen werden konnten, ebenso, fügen sie bei, wenden diese Methoden Desmoutis, Chapuis und Quennessen mit Vortheil an.

Ob nun Wagner oder Deville und Debray in letzter Beziehung das Richtige mittheilen, ist nicht zu entscheiden. Aus allen den Angaben aber scheint ersichtlich zu sein, dass das Schmelzverfahren noch lange das Wollaston'sche nicht verdrängt hat.

Die bis jetzt betrachteten Methoden der Platinreinigung liefern, wie angegeben, kein reines Metall. Da es eher zu erwarten war, dass ein Verfahren auf nassem Wege zu günstigeren Resultaten führen werde, so machte ich nur in dieser Richtung Versuche. Die von mir gestellte Aufgabe war, wie schon in der Einleitung erwähnt, nicht nur chemisch reines Platin zu erhalten, sondern auch eine wenig zeitraubende, billige Methode, die im Grossen mit Vortheil angewandt werden kann, zu finden.

Es wurden 54,5 Grm. grobkörniges Platinerz in Arbeit genommen und in einer geräumigen Porcellanschale auf einem Wasserbade mit Königswasser behandelt. Das angewandte Königswasser bestand aus 3 Theilen Salzsäure und 1 Theil Salpetersäure. Die Concentration der Salzsäure betrug 14° nach Beaumé, die der Salpetersäure 28° nach Beaumé. Das Erz wurde dreimal mit neuen Portionen Königswasser behandelt, die Lösungen zusammengegossen und viermal beinahe bis zur Trockne eingedampft, um den Säureüberschuss zu entfernen. Ungelöst blieben 5,5 Grm., somit waren 49 Grm. Platinerz aufgeschlossen. Die beinahe zur Trockne eingedampfte Königswasserlösung wurde mit Wasser versetzt und

in ein Messfass gebracht. Es ergaben sich 725 Cubikcentimeter, in denen also 49 Grm. Erz aufgelöst waren, mithin enthielt ein Cubikcentimeter 0,067 Grm. Platinerz.

Mit dieser Platinerzlösung wurden verschiedene Versuche angestellt:

1) Behandlung der Platinerzlösung mit essigsaurem Natron: 192,89 Grm. essigsaures Natron wurden in Wasser gelöst. Die Lösung betrug 1035 Cbc., somit in einem Cbc. der Lösung 0,186 Grm. essigsaures Natron.

70 Cbc. der Platinerzlösung wurden mit 19,6 Cbc. essigsauren Natron 25 Minuten lang gekocht. Es bildete sich ein rother Niederschlag, und wie es schien, wurden die Platinmetalle bis auf das Platin selbst wenigstens zum Theil reducirt. Der Niederschlag filtrirt, ergab trübe Waschwasser. Beim Versetzen des Filtrats mit Chlorkalium erhielt man einen Niederschlag von Kaliumplatinchlorid. Das Filtrat vom Kaliumplatinchlorid hatte eine olivengrüne Farbe, die schon deutlich eine Reduction der Platinmetalle andeutete. Das aus dem Kaliumplatinchlorid gewonnene Platin konnte nach dieser Methode nicht iridiumfrei erhalten werden.

2) Behandlung der Platinerzlösung mit kohlensaurem Kalk: 20 Cbc. derselben Platinerzlösung wurden in einem Kölbchen mit einigen Stücken reinen Marmor gekocht, wodurch ein schmutzig gelbrother Niederschlag gebildet wurde. Das Filtrat von demselben mit Chlorkalium versetzt, gab einen dunkelgelben Niederschlag, der neben Platin viel Iridium enthielt. Fortgesetzte Versuche mit Marmor gaben kein befriedigendes Resultat.

3) Behandlung der Platinerzlösung mit Magnesit. Mehrere Portionen der Platinerzlösung, von je 20 Cbc., wurden mit Magnesit gekocht, einzelne Portionen 30 Minuten, andere aber bis zu einer Stunde. Der entstandene Niederschlag abfiltrirt, das Filtrat mit Salmiak versetzt, gab einen schmutzig dunkelgelben Niederschlag, der getrocknet und geglüht unreines Platin lieferte. Auch diese Versuche führten nicht zu dem gewünschten Resultate.

4) Behandlung der Platinerzlösung mit Aetznatron. Es wurden mehrere Portionen, von je 20 Cbc., der Platinerzlösung in Arbeit genommen. Dieselben zur Trockne verdampft und hierauf in Wasser aufgelöst. Das Abdampfen hatte den Zweck eine theilweise Reduction der Platinmetalle mit Ausnahme des Platins zu erzielen. Die so erhaltenen Lösungen wurden mit Aetznatron so lange versetzt bis sich kein Niederschlag mehr bildete. Der so entstandene Niederschlag mit der darüberstehenden Flüssigkeit eine Stunde lang gekocht, hierauf abfiltrirt, gab beim Waschen sehr trübe Waschwasser. Aus dem Filtrat wurde das Platin mittelst Salmiak ausgefällt. Der Platinsalmiak war schön hellgelb und enthielt ziemlich reines Platin. Ein Theil des Platins war in den Niederschlag eingegangen. Bei diesen Versuchen wurde immer ein zu grosser Ueberschuss an Aetznatron angewandt. Die weiter unten zu beschreibende, empfehlenswerthe Methode der Platinscheidung ist eine Modification dieser eben beschriebenen, die erst viel später nach vielen anderen vergeblichen Versuchen gefunden wurde.

5) Behandlung der Platinerzlösung mit Alkohol. Eine Reihe von Versuchen wurde mit Alkohol angestellt, die ziemlich günstige Resultate lieferten. Alkohol wirkt beim Kochen mit der Platinerzlösung reducirend auf die Platinmetalle mit Ausnahme des Platins, so dass man beim Fällen mit Salmiak ein ziemlich reines Product erhält. Das so gewonnene Platin ist wenigstens viel reiner, als das auf der Münze bis jetzt dargestellte. Die besten Versuche ergaben beim Auflösen des so dargestellten Platins 0,0025 Grm. (0,07 Proc.) unlöslichen Rückstand, also Iridium und Rhodium, wogegen das Platin der Münze beim Behandeln mit Königswasser 0,40 bis 0,47 Proc. unlöslichen Rückstand lieferte. Schon diese Angaben beweisen, dass dieses sehr einfache Verfahren dem weitläufigen Döbereiner'schen vorzuziehen ist, namentlich wenn es sich nicht darum handelt reines Metall darzustellen. Da diese Methode möglicherweise in gewissen Fällen Anwendung finden kann, so theile ich eine Reihe von Versuchen mit, die nach derselben ausgeführt wurden.

I. Versuch. Angewandt 70 Cbc. Platinerzlösung
gleich 4,48 Grm. Platinerz.

Die Erzlösung wurde mit 4,8 Cbc. Alkohol 30 Minuten gekocht und hierauf mit Salmiak gefällt. Es ergaben sich 3,463 Grm. Platinschwamm. Derselbe in Königswasser gelöst, gab 0,0025 Grm. unlöslichen Rückstand = 0,07 Proc.

II. Versuch. Angewandt 79,5 Cbc. Platinerzlösung
gleich 5,088 Grm. Platinerz.

Die Erzlösung wurde mit 6 Cbc. Alkohol 45 Minuten lang gekocht und hierauf mit Salmiak gefällt. Es ergaben sich 4,1775 Grm. Platinschwamm. Derselbe in Königswasser gelöst, gab 0,0037 Grm. unlöslichen Rückstand = 0,08 Proc.

III. Versuch. Angewandt 50 Cbc. Platinerzlösung
gleich 2,725 Grm. Platinerz.

Die Erzlösung mit 6 Cbc. Alkohol 40 Minuten lang gekocht und hierauf mit Salmiak gefällt. Es ergaben sich 1,9700 Grm. Platinschwamm. Derselbe in Königswasser gelöst, lieferte 0,0057 Grm. unlöslichen Rückstand = 0,28 Proc.

IV. Versuch. Angewandt 50 Cbc. Platinerzlösung
gleich 2,725 Grm. Platinerz.

Die Erzlösung mit 3 Cbc. Alkohol 15 Minuten gekocht, hierauf noch 2 Cbc. Alkohol zugesetzt und weitere 30 Minuten kochen lassen. Es ergaben sich 1,9990 Grm. Platinschwamm. Derselbe in Königswasser gelöst, ergab 0,0047 Grm. unlöslichen Rückstand = 0,23 Proc.

V. Versuch. Angewandt 50 Cbc. Platinerzlösung
gleich 2,725 Grm. Platinerz.

Die Erzlösung mit 4 Cbc. Alkohol 15 Minuten gekocht, hierauf noch 3 Cbc. Alkohol hinzugefügt und weitere 30 Minuten kochen lassen. Es ergaben sich 1,8520 Grm. Platinschwamm. Derselbe in Königswasser gelöst, lieferte 0,0057 Grm. unlöslichen Rückstand = 0,30 Proc.

VI. Versuch. Angewandt 50 Cbc. Platinerzlösung
gleich 2,725 Grm. Platinerz.

Die Lösung wurde mit Salzsäure eingedampft, um die Salpetersäure zu zerstören, mit 2 Cbc. Alkohol versetzt, 15 Minuten gekocht, weitere 2 Cbc. Alkohol hinzugefügt und 10 Minuten gekocht. Mit Salmiak gefällt, erhielt man nach dem Glühen des Niederschlags 1,9374 Grm. Platinschwamm. Derselbe in Königswasser gelöst, lieferte 0,0088 Grm. unlöslichen Rückstand = 0,45 Proc.

VII. Versuch. Angewandt 50 Cbc. Platinerzlösung
gleich 3,200 Grm. Platinerz.

Die Erzlösung mit 5 Cbc. Alkohol 30 Minuten gekocht und hierauf mit Salmiak gefällt, lieferte 2,5270 Grm. Platinschwamm. Derselbe in Königswasser gelöst, gab 0,0043 Grm. unlöslichen Rückstand = 0,17 Proc.

VIII. Versuch. Angewandt 37,5 Cbc. Platinerzlösung
gleich 2,400 Grm. Platinerz.

Die Erzlösung mit 3 Cbc. Alkohol 40 Minuten gekocht und hierauf mit Salmiak gefällt. Es ergaben sich 1,8510 Grm. Platinschwamm. Derselbe in Königswasser gelöst, lieferte 0,0043 Grm. unlöslichen Rückstand = 0,23 Proc.

IX. Versuch. Es wurden zum Vergleich 38 Cbc. der Erzlösung = 2,071 Grm. Platinerz, ohne jegliche Behandlung, direkt mit Salmiak gefällt, es ergaben sich 1,4580 Grm. Platinschwamm. In Königswasser gelöst, erhielt man 0,0175 Grm. unlöslichen Rückstand = 1,20 Proc.

Zu den Versuchen war nicht dieselbe Erzlösung angewandt worden, da aber bei jedem Versuche die Menge des Platinerzes angegeben, so sind sie in gewisser Beziehung dennoch zu vergleichen. Der Platinschwamm wurde bei allen Versuchen auf gleiche Weise mit demselben Königswasser behandelt, so dass die erhaltenen unlöslichen Rückstände gleichfalls zu vergleichen sind. Drei Proben des Platinschwamms, erhalten auf der Petersburger Münze nach der Döbereiner'schen Methode, gaben 0,40 Proc. und 0,47 Proc. an

unlöslichem Rückstande. Leider war bei diesen viel früher ausgeführten Versuchen das Königswasser viel concentrirter angewandt und zugleich der Platinschwamm 4mal der Behandlung desselben unterworfen, wogegen bei obigen Versuchen das viel verdünntere Königswasser nur einmal angewandt wurde. Somit würde der unlösliche Rückstand beim Platinschwamm von der Münze ein viel bedeutenderer gewesen sein, falls unter denselben Umständen gearbeitet wäre. Die angestellten Versuche zeigen, dass durch Kochen mit Alkohol eine theilweise Reduction der Platinmetalle, mit Ausnahme des Platins selbst stattfindet. Diese Reduction war bei jedem Versuche eine ganz verschiedene und die Umstände, unter denen möglicherweise eine völlige Reduction eintritt, waren nicht zu ermitteln. Man kann jedoch bei Anwendung sehr geringer Mengen Alkohol, bedeutende Mengen Platinerz annäherd reinigen, so dass diese Methode, da wo es sich nicht um reines Metall handelt, mit Vorthail angewandt werden könnte.

Eine Zusammenstellung dieser Versuche giebt folgende Resultate:

Platinerz.		Platinschwamm		Unlöslichen Rückstand.	pCt.
I. 4,480 Grm.	} lieferten bei der angegebenen Behandlung	. . . 3,463 Grm.	} diese mit Königswasser behandelt, lieferten	. . . 0,0025 Grm. . . .	= 0,07.
II. 5,088 „		. . . 4,1775 „		. . . 0,0037 „ . . .	= 0,08.
III. 2,725 „		. . . 1,9700 „		. . . 0,0057 „ . . .	= 0,28.
IV. 2,725 „		. . . 1,9900 „		. . . 0,0047 „ . . .	= 0,23.
V. 2,725 „		. . . 1,8520 „		. . . 0,0057 „ . . .	= 0,30.
VI. 2,725 „		. . . 1,9374 „		. . . 0,0088 „ . . .	= 0,45.
VII. 3,200 „		. . . 2,5270 „		. . . 0,0043 „ . . .	= 0,17.
VIII. 2,400 „		. . . 1,8510 „		. . . 0,0043 „ . . .	= 0,23.
IX. 2,071 „		. . . 1,4580 „		. . . 0,0175 „ . . .	= 1,20.

Versuch III. und Versuch V. zeigen merkwürdige Resultate, insofern aus derselben Menge Platinerz eine verschiedene Menge Platinschwamm erhalten wurde, der unlösliche Rückstand aber gleich gross ist. Es liegt die Vermuthung nahe, dass bei Versuch V. ein Theil des Platins mit reducirt und somit nicht durch Salmiak gefällt sei. In diesem Falle wären auch alle übrigen Metalle vollkommen reducirt und somit dem Platinsalmiak kein Iridium und

Rhodium beigemengt, wie dieses der Fall ist, da man einen unlöslichen Rückstand erhält. Wie dieser Widerspruch zu erklären sei, bleibt gegenwärtig unentschieden, bei den Platinmetallen stösst man häufig auf ähnliche Thatsachen, die meist darauf beruhen, dass unter gewissen Umständen, die gerade nicht beobachtet worden sind, die einzelnen Platinmetalle ganz verschiedenes Verhalten an den Tag legen.

Es ist zu betonen, dass dieses Verfahren nur eine annähernde Platinscheidung liefert, dass vielleicht ein eingehenderes, genaueres Studium aller dabei eintretenden Umstände dieselbe modificiren und das oben erwähnte merkwürdige Verhalten wird erklären können.

Nach vielen vergeblichen Versuchen gelang es mir nachstehende Methode zu finden, welche wirklich vollkommen reines Platin liefert und sich durch Einfachheit und Billigkeit zur Gewinnung des reinen Metalles empfehlen lässt.

Die Bichloridlösungen der Platinmetalle gehen, wie bereits Claus in Beziehung auf das Iridium angegeben hat, mehr oder weniger leicht bei dem Erwärmen mit Natronhydratlösung in niedere Chlorstufen über, unter Bildung von Chlornatrium und unterchlorigsaurem Natron. Das Platinchlorid erleidet diese Umwandlung erst durch sehr anhaltendes Kochen und selbst dann nur spurenweise, während die Chlorverbindungen der übrigen Platinmetalle unter denselben Umständen vollständig und in kurzer Zeit zu niederen Chlorstufen reducirt werden. Da nur die Bichloride durch Chlorkalium und Salmiak, wie bekannt, gefällt werden, so lässt sich das Platin leicht auf diesem Wege von den mit ihm gemeinschaftlich vorkommenden Metallen trennen.

Wird die möglichst salpetersäurefreie Lösung, welche sich bei der Behandlung der Platinerze mit Königswasser ergibt, mit kalifreier Natronhydratlösung bis zur stark alkalischen Reaction versetzt, so entsteht ein hydratischer Niederschlag, welcher alles Kupfer, Eisen und einen Theil der Platinmetalle enthält. Kocht man die Lösung mit dem darin befindlichen Niederschlage eine Zeit lang,

so verschwindet die alkalische Reaction in dem Maasse, als die Bildung des unterchlorigsauren Natrons erfolgt. Hat man das letztere durch Kochen mit einigen Tropfen Alkohol zerstört, die Flüssigkeit bis zur Wiederauflösung des Niederschlags mit Salzsäure versetzt und erforderlichen Falls filtrirt, so erhält man eine Lösung, aus der auf Zusatz einer heiss gesättigten Lösung von Chlorammonium nur das Platin gefällt wird. Der niederfallende Platinsalmiak ist hellgelb und hinterlässt beim Glühen einen Platinschwamm, der sich leicht ohne allen Rückstand schon in schwachem Königswasser mit hellgelber Farbe löst. Hat man zu wenig Natron angewandt, so zeigt das abgeschiedene Platin eine kleine Verunreinigung, die sich beim Auflösen desselben als Rückstand zu erkennen giebt, bei zu grossem Natronzusatz und zu anhaltendem Kochen dagegen bildet sich etwas Platinchlorür, das sich der Fällung durch Salmiak oder Chlorkalium entzieht.

Damit jede Verunreinigung vermieden wird, ist es am zweckmässigsten, einen nicht zu geringen Natronüberschuss anzuwenden und das Kochen so lange fortzusetzen, bis bei der Fällung durch Chlorammonium ein kleiner Antheil Platin in Lösung bleibt. Um diesen, sowie die in der Flüssigkeit enthaltenen Platinmetalle, nicht zu verlieren, stellt man in die mit Salzsäure angesäuerte, bis zum Kochen erhitzte Lösung ein blankes Kupferblech. Das aus diesem ausgeschiedene Metallpulver wird, um zunächst das Palladium zu gewinnen, mit Salpetersäure behandelt, und der übrig bleibende noch etwas platinhaltige Rückstand der nächsten mit Königswasser zu behandelnden Portion Platinerz hinzugefügt. Bei einem der Versuche wurde auf diese Weise aus einer Lösung, die 2,5410 Grm. uralischen Platinerzes entsprach, 2,0188 Grm. Platin, also 79,45 Proc. des angewandten Erzes erhalten. Das Metall löste sich ohne allen Rückstand mit hellgelber Farbe in verdünntem Königswasser schon bei mässigem Erwärmen auf. Die Lösung, aus der das Platin gefällt war, gab mit einem Kupferblech digerirt einen Metallniederschlag, aus dem bei Behandlung mit Königswasser kein

Platin mehr ausgezogen werden konnte. Der Versuch mit einer gleichen Menge derselben Lösung wiederholt, gab 79,21 Proc. Platin von gleicher Reinheit. Bei diesem letzteren Versuche enthielt die mit Salmiak gefällte Lösung noch eine geringe, quantitativ aber nicht mehr bestimmbare Menge Platin. Bei beiden Versuchen wurde der Chlorplatinchlorammoniumniederschlag auf einem weiter unten zu beschreibenden Verdrängungsfilter mit gesättigter Salmiaklösung, in welcher derselbe unlöslich ist, ausgewaschen. Die beschriebene Methode kann nicht nur zur Gewinnung des Platins, sondern auch zur quantitativen Scheidung desselben von den übrigen Platinmetallen mit Vorthail benutzt werden. Für diesen Fall ist es besonders nöthig, das Kochen mit Natronlauge und Alkohol so lange fortzusetzen, bis sich ein kleiner Antheil des Platins der Fällung durch Salmiak entzieht. Ich gebe als Beispiel die nach dieser Methode ausgeführte Analyse des auf der Petersburger Münze nach der Döbereiner'schen Methode gewonnenen Platinschwamms. Derselbe wird in Königswasser gelöst, der noch etwas Palladium und Rhodium enthaltende Iridiumrückstand von der Lösung durch Filtration getrennt. Aus dieser letzteren wird nach dem Kochen mit Natron und Alkohol, und nach der Wiederauflösung des entstandenen Niederschlags in Salzsäure das Platin als Chlorplatinkalium gefällt, der mit einer gesättigten Lösung von Chlorkalium gewaschene Niederschlag nach dem Trocknen noch unter der Glühhitze in einem Wasserstoffstrom reducirt und das vom Chlorkalium befreite Platin gewogen. Die von Platin fast vollständig befreite, mit noch etwas mehr Salzsäure versetzte Flüssigkeit gab durch Behandeln mit chemisch-reinem Zink ein schweres, leicht auszuwaschendes Metallpulver, das mit dem bei der Auflösung des Platinschwamms hinterbleibenden unreinen Iridium vereinigt den weiter zu behandelnden im Folgenden mit B bezeichneten Rückstand bildete. In der mit Zink behandelten farblosen Flüssigkeit ist das Eisen als Chlorür enthalten und daher sogleich durch Uebermangansäure volumetrisch zu bestimmen. Aus dem Rückstand B zieht Salpetersäure das

Kupfer und Palladium aus, die man, wie früher angegeben, am genauesten in einer verschliessbaren Flasche durch Schütteln mit Quecksilber trennt, durch das Palladium nicht aber Kupfer gefällt wird. Die kleine Menge Platin, welche der Rückstand B jetzt noch enthält, wird, wie Anfangs bestimmt, der früher gefundenen Platinsmenge hinzugefügt ¹⁾.

Eine Reihe angestellter Versuche zeigt deutlich, dass es am zweckmässigsten ist, die Platinerzlösung mit Natronhydratlösung jedenfalls mindestens bis zur alkalischen Reaction zu versetzen.

I. Versuch. Angewandt Platinerzlösung, die 2,5410 Grm. Platinerz entsprach.

Erzlösung versetzt bis zur Neutralisation mit 5,7 Cbc. Natronlösung, 5 Minuten gekocht und hierauf noch 8 Cbc. Natron zugesetzt. Stark alkalische Reaction. Weitere 8 Minuten gekocht und unterdessen 4 Cbc. Alkohol hinzugefügt. 10 Cbc. reichten aus, um den entstandenen Niederschlag zu lösen. Die Lösung wurde noch heiss mit 20 Cbc. Salmiak gefällt und 18 Stunden stehen gelassen. Man erhielt 2,0117 Grm. Platinschwamm, der chemisch rein war, da er sich mit hellgelber Farbe in verdünntem Königswasser ohne jeglichen Rückstand löste.

II. Versuch. Angewandt Platinerzlösung, die 2,5410 Grm. Platinerz entsprach.

Erzlösung mit 12 Cbc. Natronlösung bis zur stark alkalischen Reaction versetzt, 10 Minuten unter Zusatz von 4 Cbc. Alkohol gekocht, den entstandenen Niederschlag mit 10 Cbc. Salzsäure gelöst, noch heiss mit 20 Cbc. Salmiak gefällt und 15 Stunden stehen gelassen. Man erhielt 2,0119 Grm. chemisch reinen Platinschwamm.

III. Versuch. Angewandt Platinerzlösung, die 2,5410 Grm. Platinerz entsprach.

Erzlösung mit 11 Cbc. Natronlösung bis zur stark alkalischen Reaction versetzt, ganz kurze Zeit gegen 2 Minuten ohne Zusatz

1) Die erhaltenen Werthe sind auf Seite 12 angegeben.

von Alkohol gekocht, nach 20 Stunden den entstandenen Niederschlag in 15 Cbc. Salzsäure unter Erwärmen gelöst und mit 25 Cbc. Salmiak gefällt. Es ergaben sich 2,0201 Grm. Platinschwamm, der sich mit Hinterlassung eines geringen Rückstandes mit ziemlich dunkelgelber Farbe in Königswasser löste. Es blieb dabei ein unwägbarer unlöslicher Rückstand zurück.

IV. Versuch. Angewandt Platinerzlösung, die 2,5410 Grm. Platinerz entsprach.

Erzlösung mit 10 Cbc. Natronlösung bis zur stark alkalischen Reaction versetzt unter Zusatz von 3 Cbc. Alkohol 10 Minuten lang gekocht. Der entstandene Niederschlag noch heiss in 10 Cbc. Salzsäure gelöst, mit 15 Cbc. Salmiak versetzt und 10 Stunden stehen gelassen. Man erhielt 2,0120 Grm. chemisch reinen Platinschwamm.

V. Versuch. Angewandt Platinerzlösung, die 2,510 Grm. Platinerz entsprach.

Erzlösung mit 9 Cbc. Natronlösung bis zur stark alkalischen Reaction versetzt unter Zusatz von 3 Cbc. Alkohol 8 Minuten lang gekocht, der entstandene Niederschlag noch heiss in 10 Cbc. Salzsäure gelöst, mit 10 Cbc. Salmiak gefällt und 15 Stunden stehen gelassen. Man erhielt 2,0123 chemisch reinen Platinschwamm.

VI. Versuch. Angewandt Platinerzlösung, die 2,5410 Grm. Platinerz entsprach.

Erzlösung mit 8 Cbc. Natronlösung bis zur stark alkalischen Reaction versetzt, 10 Minuten unter Zusatz von 4 Cbc. Alkohol gekocht, der entstandene Niederschlag noch heiss in 10 Cbc. Salzsäure gelöst, mit 12 Cbc. Salmiak gefällt. Der Niederschlag blieb 20 Stunden stehen. Man erhielt 2,0125 Grm. chemisch reinen Platinschwamm.

VII. Versuch. Angewandt Platinerzlösung, die 2,5410 Grm. Platinerz entsprach.

Erzlösung mit 7,5 Cbc. Natronlösung bis zur alkalischen Reaction versetzt, 5 Minuten lang mit 3 Cbc. Alkohol gekocht, der

entstandene Niederschlag noch heiss in 10 Cbc. Salzsäure gelöst und sogleich mit 12 Cbc. Salmiak gefällt. Der Niederschlag blieb 15 Stunden stehen. Man erhielt 2,0143 Grm. chemisch reinen Platinschwamm.

VIII. Versuch. Angewandt Platinerzlösung, die 2,5410 Grm. Platinerz entsprach.

Erzlösung mit 7 Cbc. Natronlösung bis zur alkalischen Reaction versetzt, 7 Minuten unter Zusatz von 4 Cbc. Alkohol gekocht, der entstandene Niederschlag noch heiss in 10 Cbc. Salzsäure gelöst, mit 12 Cbc. Salmiak gefällt. Der Niederschlag blieb 18 Stunden stehen. Man erhielt 2,0188 Grm. chemisch reinen Platinschwamm.

						Platinschwamm.	löslich ohne Rückstand.
I. Versuch	angewandt 2,5410 Grm. Platinerz, versetzt mit	13,7 Cbc.	Zu- satz von	4 Cbc.	Alkohol, gab	2,0117 Grm.	
II. „		12 „		4 „		2,0119 „	—
III. „		11 „		ohne		2,0201 „	mit
IV. „		10 „		3 „		2,0120 „	—
V. „		9 „		3 „		2,0123 „	—
VI. „		8 „		4 „		2,0125 „	—
VII. „		7,5 „		3 „		2,0143 „	—
VIII. „		7 „		4 „		2,0188 „	—

Die zu den Versuchen angewandte Salmiaklösung enthielt in einem Cbc. 0,2756 Grm. Salmiak.

Die Salzsäure enthielt 0,2227 Grm. wasserfreie Säure in einem Cbc.

Die Natronlösung enthielt in einem Cbc. 1,032 Grm. Natron.

Bei den Versuchen I., II., IV., V., VI. und VII. war eine geringe Spur Platin mit reducirt, denn die Lösung, aus der das Platin durch Salmiak ausgefällt war, gab nach Behandlung mit Kupferblech ein metallisches Pulver, aus dem mit Königswasser geringe Mengen Platin ausgezogen werden konnten.

Ich will mich hier darauf beschränken ganz im Allgemeinen den Gang der fabrikmässigen Scheidung anzudeuten, welcher mir der einfachste zu sein scheint. Man fällt die mit Salzsäureüberschuss eingedampfte und dann mit Wasser verdünnte Königswasserlösung des Erzes mit möglichst kalifreier Natronhydratlösung bis

zur alkalischen Reaction, und kocht die Flüssigkeit mit dem Niederschlage unter Zusatz von wenig Alkohol. Die Königswasserlösung wird aus den Porcellanschalen, in denen die Lösung auf Sandbädern vorgenommen wird, durch Heber in eine zweite Reihe von Porcellanschalen übergefüllt, die zweckmässig gleichfalls auf Sandbädern neben der ersten sich befinden, und nur zwei Fuss niedriger angebracht sind. In dieser zweiten Reihe von Porcellanschalen wird die Operation mit der Natronlage vorgenommen und nach Beendigung derselben die noch heisse Flüssigkeit bis zum Wiederauflösen des entstandenen Niederschlages mit Salzsäure versetzt. Die klare Lösung wird in Bechergläser gebracht, wenn nöthig, filtrirt und das Filtrat mit Chlorammonium versetzt, wobei der Platinsalmiak chemisch rein niederfällt. Es kommt nun darauf an, die Trennung des Platinsalmiaks von der drüberstehenden Flüssigkeit vollständig mit so wenig als möglich Zeitaufwand und ohne Verlust an Platinsalmiak zu bewerkstelligen. Bei dem bisher auf der Münze angewandten Verfahren, das oben beschrieben worden ist, wurde keine dieser Bedingungen auch nur annähernd erfüllt; weder fand völlige Trennung statt, noch wurde ein Verlust verhütet, zugleich war die Operation des Waschens, für eine fabrikmässige Darstellung des reinen Platins, ungemein zeitraubend. Diesen Bedingungen wird dagegen vollkommen beim folgenden Verfahren, das Prof. Bunsen schon früher bei seinen Arbeiten über das Schiesspulver angewandt hatte, Genüge geleistet.

Es wurde zu den ersten Versuchen eine gewöhnliche Medicinflasche angewandt, deren Boden abgesprengt war. Der Hals derselben war in eine feine Spitze ausgezogen, jedoch so, dass eine dünne Bimsteinplatte über der Verengung luftdicht hineinpasste. Die Bimsteinplatte wurde mit einem Caoutchouc umgeben, der den luftdichten Verschluss beförderte. Dieses Glasfilter steckt man luftdicht in eine zweihalsige Flasche, deren eine Oeffnung mit einer kleinen Handluftpumpe in Verbindung gesetzt werden kann, so dass man die Luft in der Flasche nach Wunsch zu verdünnen im

Stande ist. Der Platinsalmiak sammt Flüssigkeit wird in das Glasfilter gebracht, die Luft in der unteren Flasche verdünnt und so mittelst des Luftdrucks die Trennung bewerkstelligt. Bessere Resultate erhielt man bei Anwendung eines Extractionsfilters, bei dem statt der Bimsteinplatte ein Filzpropfen luftdicht in die Verengung des Glasfilters hineingetrieben war. In wenigen Augenblicken geht die Flüssigkeit durch und der Platinsalmiak wird durch den Druck zu einem beinahe trockenen Kuchen zusammengepresst. Zugleich überzeugte ich mich durch eine Reihe von Versuchen, dass das vollkommene Auswaschen des Platinsalmiaks mit weniger Salmiaklösung, als dem vierfachen Volumen des Niederschlags entspricht, vollständig bewerkstelligt wird. Nach beendigtem Waschen wird das Glasfilter aus dem Halse der unteren Flasche herausgezogen und in einen dazu besonders eingerichteten Trockenapparat gebracht. Da der Platinsalmiakkuchen vollkommen von aller Flüssigkeit ausgepresst worden und schon beinahe trocken ist, so wird das Trocknen in kürzester Zeit ausgeführt und der Kuchen aus dem Glasfilter durch einfaches Umstülpen desselben erhalten. Geglüht liefert er einen zusammenhängenden Platinschwammkuchen, der nun gerade unter die hydraulische Presse zur weiteren Verarbeitung gebracht werden kann. Bei Anwendung dieser Methode im Grossen, würde natürlich eine grössere Anzahl von solchen Extractionsfiltern angewandt werden müssen. Das Angenehme bei dieser Art zu arbeiten ist, dass man nur gläserne Gefässe in Anwendung bringt und somit nicht die geringsten Verunreinigungen zu befürchten hat. Im Grossen braucht der Luftdruck nicht gerade durch Verdünnung der Luft mittelst einer Luftpumpe bewerkstelligt zu werden, je nach Anlage der Fabrik könnten verschiedene Wege zur Erlangung desselben Effekts eingeschlagen werden.

Das Filtrat vom Platinsalmiak, welches die reducirten Platinmetalle enthält, vielleicht auch Spuren von mit reducirtem Platin, fliesst in die unter dem Glasfilter befindliche Flasche, aus der es in eine zweite niedriger stehende Flasche tröpfelt. Nachdem das

erste Filtrat vollkommen abgeflossen und in der unteren Flasche sich befindet, wird vermittelst eines Hahnes die obere Flasche abgeschlossen und nun die Waschwasser, welche aus einer concentrirten Salmiaklösung bestehen, in der oberen Flasche besonders aufgefangen. Nach vollendetem Waschen lässt man das Waschwasser aus der oberen Flasche in einen besondern Behälter abfliessen und kann es sogleich zur Fällung neuer Portionen der ursprünglichen mit Natronlauge behandelten Erzlösung benutzen. Aus dem in der unteren Flasche befindlichen Filtrat können die darin enthaltenen Platinmetalle auf die einfachste Weise fast frei von allen Verunreinigungen dadurch gewonnen werden, dass man dieses Filtrat bei Salzsäureüberschuss mit Kupferblech unter Vermeidung eines freien Luftzutritts in der Wärme digerirt. Es werden dadurch sämtliche Platinmetalle in fein zertheiltem Zustande gefällt, und können, um die darin enthaltenen Spuren von Platin nicht zu verlieren, den folgenden mit Königswasser zu behandelnden Platinerzen wieder hinzugefügt werden. Auch kann man dieses Platin besonders extrahiren, wenn man es für unzweckmässig hält zu dem neu zu behandelnden Platinerz die gefällten Platinmetalle hinzuzufügen.

Das bei der Fällung des Filtrats vom Platinsalmiak mittelst Kupferplatten gelöste Kupfer, wird sich leicht durch altes Eisen als Cämentkupfer wiedergewinnen lassen. Die bei der Cämentation noch übrig bleibenden Mutterlaugen geben mit Kalkmilch versetzt eine Flüssigkeit, die zur Wiedergewinnung des Salmiaks benutzt oder wohl zweckmässiger an die Salmiakfabriken abgesetzt werden kann, wenn man nämlich nicht die Trennung vom ersten Filtrat und den Salmiak führenden Waschwassern bewerkstelligt, somit dieselben nicht selbst bei der Platinfabrikation verwerthet. Welcher Weg der vortheilhaftere ist, kann nur in der Praxis entschieden werden. Jedenfalls sind beim Einschlagen des einen oder anderen Weges bedeutende Ersparnisse zu erreichen.

Dieser neuen Methode ist vor Allem bis jetzt Kostspieligkeit vorgeworfen. Um diesem Vorwurfe zu entgehen, theile ich einen

Kostenanschlag für ein Laboratorium mit, das zur Platinscheidung nach dieser Methode bestimmt ist. Es sind die unvortheilhaftesten Zahlen angenommen. Jedenfalls würden die Kosten der Reinigung viel geringer sein, falls die Münze ihr bisheriges Local der Platinabtheilung zu einigen nöthigen Veränderungen anwenden würde. Ich nehme jedoch den unvortheilhaftesten Fall an, wo man einen Bauplatz erwerben und ein neues Gebäude aufführen müsste.

Ausgaben zur Erbauung eines Laboratoriums in Petersburg zur Platinscheidung.

Bauplatz, Aufführung des Laboratoriums und innere Einrichtung desselben, je nach der Menge des jährlich zu verarbeitenden Erzes, von 200 bis 500 Pud. 15,000—18,000 Rbl.

Jährliche Ausgaben.

1) Amortisation des Anlagecapitals zu 6 Proc. .	900—1080 Rbl.
2) Materialien: Salzsäure, Salpetersäure, Salmiak, Aetznatron, Alkohol, und Heizung bei Verarbeitung von 200 Pud Platinerz	6000 „
3) Gehalte	4500 „
4) 6 Procent Disconto beim Ankauf von Materialien	360 „
5) Verschiedene Ausgaben (Remonte, Comptoir) .	1800 „
Im Ganzen für 200 Pud Platinerz, oder 149 Pud Platin	13,560 Rbl.

Folglich würde die Reinigung und Bearbeitung eines Pud's Platinerz = 16,3804 Killogramm zu stehen kommen 67 Rbl. 30 Cop.

Berücksichtigt man das Anlagekapital, Gehalte etc. nicht, so kommen die Reinigungs- und Bearbeitungs-Kosten eines Pud's Platinerz = 16,3804 Killogramm auf 30 Rbl. = 120 Frs. zu stehen, und dieses bei Annahme sehr hoher Preise für Beschaffung der Materialien, nach der Deville-Debray'schen Methode dagegen ungefähr auf 17 Frs. = 4 Rbl. 25 Cop. Die Kosten bei Anwen-

dung der neuen Methode sind somit wenigstens scheinbar viel grösser, als bei der Deville-Debray'schen. Hierbei ist nicht ausser Acht zu lassen, dass die Deville-Debray'schen Angaben nur für Frankreich gelten, in Petersburg werden sich die Zahlen sehr verändern, so dass selbst das Bergdepartement diese Methode für kostspielig erachtet. Vor Allem aber ist nicht zu vergessen, dass nach diesen Methoden das Platin nicht rein erhalten wird. Endlich glaube ich behaupten zu dürfen, dass um so viel meine Zahlen für die Reinigungskosten zu hoch, um so viel die Deville'schen Zahlen zu niedrig angenommen sind.

Vergleicht man aber die Ausgaben der neuen Methode mit denen, welche bis jetzt auf der Münze bei Anwendung des Döbereiner'schen Verfahrens von den Privaten für das reine Pud Platin von der Regierung erhoben wurden, so ergibt sich eine enorme Differenz im Preise, sogar bei den unvortheilhaftesten Annahmen.

Nach officiell erhaltenen Angaben aus dem Bergdepartement, wird von den Privaten für die Reinigung und Bearbeitung auf dem Münzhofe vom Pfund reinen Platins 7 Rbl. $91\frac{17}{233}$ Cop., vom Pud somit 316 Rbl. $42\frac{214}{233}$ Cop. erhoben.

Dagegen kommt die Reinigung und Bearbeitung nach der neuen Methode dem Privaten in seinem eigenen Laboratorium, im schlimmsten Falle, für's Pud reinen Platins auf 100 Rbl. zu stehen.

Die Regierung bei Anwendung ihres bisherigen Locals, würde natürlich die Reinigung, wie schon angegeben, viel billiger ausführen können.

Nachdem diese Methode eingehender besprochen, soll noch ein Weg angegeben werden, der gleichfalls zu befriedigenden Resultaten führt. Es ist aber zu bemerken, dass dieses Verfahren im Grossen nicht angewandt werden kann.

Versetzt man eine reine Platinlösung mit schwefliger Säure, so wird dieselbe entfärbt, fügt man dann bis zur Neutralisation Aetznatron hinzu, so bildet sich ein weisser voluminöser Niederschlag. Wendet man dagegen eine Rhodium, Iridium, Palladium-

lösung an, so wird dieselbe zwar durch schweflige Säure entfärbt, jedoch entsteht beim Zusatz von Aetznatron kein Niederschlag. Dieser weisse voluminöse Niederschlag ist das von Litton und Schnedermann ¹⁾ dargestellte schwefligsaure Platinoxid-Natron. Weder kaltes, noch warmes Wasser lösen es beträchtlich, Salze scheiden es vollkommen aus der Lösung. Es hat die Zusammensetzung $3 (\text{NaOSO}_2 + \text{PtOSO}_2) + 3 \text{HO}$.

Zwar hat Dr. Birnbaum ²⁾ in neuester Zeit durch Einwirkung schwefliger Säure auf blaues Iridiumoxydhydrat, einmal schwefligsaures Iridiumoxyd und sodann aus der von demselben abfiltrirten olivengrünen Lösung, durch Versetzen mit überschüssigem kohlensauren Natron, schwefligsaures Natrium-Iridiumsesequid oxyd dargestellt, jedoch scheint sich dieses Salz beim folgenden Verfahren nicht zu bilden:

Es wurde eine Platinerzlösung mit schwefliger Säure behandelt, wodurch dieselbe sich entfärbte, mit Natron neutralisirt, entstand der weisse voluminöse Niederschlag, der getrocknet und mit Salpeter geschmolzen reines Platin lieferte, das sich mit goldgelber Farbe, ohne jeglichen Rückstand, in verdünntem Königswasser löste.

Wahrscheinlich bildet sich in diesem Falle kein Iridiumsalz, weil Natron nicht im Ueberschuss, wie es Birnbaum empfiehlt, angewandt wird, sondern die Erzlösung gerade nur neutral sein darf.

Nach dieser Methode wurde eine russische Platinmünze analysirt, sie ergab folgende Zusammensetzung:

Platin	93,840 Proc.
Palladium	0,423 „
Iridium, Rhodium, Rutheninm	4,209 „
Eisen	1,262 „
Kupfer	0,459 „
Blei	0,051 „
	100,235 Proc.

1) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLII. S. 316. (1842)

2) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXXXVI. S. 177. Heft 2. (1865).

Deville und Debray fanden eine andere Zusammensetzung:

Platin	97,00 Proc.
Iridium	1,20 „
Palladium	0,25 „
Rhodium	0,50 „
Kupfer	0,40 „
Eisen	1,55 „
	100,90 Proc.

Die Verschiedenheit beider Analysen ist leicht erklärlich. Die geprägten Münzen hatten gar keine constante Zusammensetzung, da die zur Darstellung des Platins angewandten Methoden ein verschieden zusammengesetztes von jeder Operation abhängiges Product lieferten.

Das Iridium ist in keiner der Analysen getrennt vom Rhodium angeführt, da die Trennung dieser beiden Metalle (quantitativ) nicht möglich ist und ich es somit für nicht zulässig hielt in quantitativen Analysen approximatede Zahlenwerthe anzugeben.

Die Analyse der Platinmünze wurde in der Art ausgeführt, dass man die Münze zuerst zu einem dünnen Blech auswalzte und einen Theil desselben in Arbeit nahm. Das dünne Blech wurde in kleine Stücke zerschnitten und so lange mit concentrirtem Königswasser behandelt bis sich Alles gelöst hatte. Hierauf wurde die überschüssige Säure durch häufiges Abdampfen weggeschafft, in Wasser gelöst, mit schwefliger Säure bis zur Entfärbung versetzt und mit Natron neutralisirt. Der weisse voluminöse Niederschlag wurde mit kohlensaures Natron haltigem Wasser gewaschen. Im Filtrat Eisen durch Titration bestimmt, die übrigen Metalle durch Zink reducirt und auf bekannte Weise bestimmt.

Um eine constante Legirung von Platin und Iridium darstellen zu können, suchte ich nach einer Methode, um im Grossen reines Iridium zu gewinnen, welches mit dem nach dem neuen Verfahren erhaltenen reinen Platin zusammengeschmolzen werden könnte. Es ist mir gelungen eine Methode zu finden, die rhodiumfreies Iridium

liefert, dieselbe kann aber zu einer fabrikmässigen Darstellung des reinen Iridiums nicht verwandt werden. Bevor dieses Verfahren beschrieben werden soll, ist zur besseren Beurtheilung desselben nicht unzweckmässig die wichtigsten und bis jetzt am häufigsten angewandten Methoden der Scheidung des Iridiums von den übrigen Platinmetallen zu betrachten.

Wie bekannt ist das beste Material zur Gewinnung des Iridiums das Osmium Iridium, oder die sogenannten unlöslichen Rückstände, die hauptsächlich ganz feine Körner des Osmium Iridium enthalten und auf der Münze in grosser Menge bei der Verarbeitung des Platin-erzes gewonnen werden. Die Aufschliessung dieser Rückstände nach der ausgezeichneten Wöhler'schen Methode mit Kochsalz und Chlor soll noch weiter unten besprochen werden, vordem sind die Trennungen der schon in Lösung gebrachten Metalle zu betrachten.

Zur Trennung des Iridiums vom Platin sind eine grosse Anzahl von Methoden angegeben worden. Durch mehrere derselben wird meiner Ansicht nach, wenn auch auf grossen Umwegen, eine Trennung beider Metalle erreicht. Schwieriger, bis jetzt eigentlich ganz unmöglich, ist die quantitative Trennung des Iridiums vom Rhodium, und auch die Reindarstellung des Iridiums, vollkommen frei vom Rhodium, wird nach den bis jetzt angewandten Methoden meist gar nicht erreicht.

Die ersten Arbeiten über Darstellung des Iridiums sind von Tennant ¹⁾, dem Entdecker der beiden Metalle Osmium und Iridium, geliefert. Leider giebt er nur an wie er das Osmium neben Iridium aus den Platinrückständen erhalten, nicht aber wie er das Iridium vom Platin befreit hat. Berzelius ²⁾ giebt in seinem Lehrbuch der Chemie eine Anleitung zur Trennung des Iridiums vom Platin, die vielfach, bis zur Zeit wo Claus seine Arbeiten veröffentlichte, zur quantitativen Scheidung benutzt wurde. Man fällt nach Berzelius die Platinerzlösung mit Chlorkalium, wodurch Platin,

1) Gehlens neues Journal der Chemie. Bd. 5 pag. 166.

2) Berzelius Lehrbuch der Chemie Bd III. 1834. pag. 227 u. 228

Iridium, Rhodium und das damals noch nicht entdeckte Ruthenium gefällt werden und wäscht den Niederschlag mit einer verdünnten Auflösung von Chlorkalium, wodurch (nach Berzelius) das Rhodiumsalz vollkommen in Lösung gehen soll. Diese Behauptung, später vielfach von den meisten Chemikern wiederholt, ist nicht vollkommen berechtigt. Sobald man einen grösseren Niederschlag zu waschen hat, wird man das Rhodiumdoppelsalz nie vollkommen in Lösung bringen können. Bei ganz kleinen Mengen gelang es mir wirklich, sobald es sich aber darum handelte aus grösseren Mengen Osmium-Iridium oder Platinrückständen bedeutendere Quantitäten Iridium darzustellen, war es nicht möglich das Iridiumsalz durch blosses Waschen mit Chlorkaliumlösung rhodiumfrei zu erhalten. Zur weiteren Trennung des Iridiums vom Platin glüht Berzelius das iridiumhaltige Kaliumplatinchlorid mit dem doppelten Gewichte kohlen-sauren Kalis. Es entsteht Chlorkalium, das Platin bleibt metallisch, das Iridium als Sesquioxydul zurück. Die Salze werden ausgezogen und dann der Rückstand mit Königswasser behandelt, Platin geht in Lösung, Iridiumsesquioxydul nicht. Wenn auf diesen Rückstand das zuerst angewandte Königswasser nicht mehr wirkt, so wendet Berzelius concentrirteres an, bis alles Platin gelöst ist. Meine Erfahrungen stimmen jedoch mit denen von Claus ¹⁾ und Birnbaum ²⁾ überein, man erhält kein reines Iridium. Wird das Königswasser zu verdünnt angewandt, so bleibt beim Iridium Platin, ist es dagegen umgekehrt zu concentrirt, so geht auch Iridium in Lösung. Quantitativ ist die Methode kaum anzuwenden, kommt es auf blosse Reindarstellung an, so erhält man meist rhodiumhaltiges Iridium. Claus ³⁾ trennt das Iridium vom Platin, indem er beide Metalle mit Salmiak fällt, wobei die übrigen Platinmetalle mit gefällt werden, löst den Niederschlag auf und leitet entweder Schwefelwasserstoff

1) Claus Beiträge zur Chemie der Platinmetalle. Dorpat 1854.

2) Birnbaum, Ueber die Bromverbindungen des Iridiums. Dissertation. Göttingen 1864.

3) Ann. der Chem. und Pharm. Bd. CVII. pag. 119.

oder schweflige Säure ein, die das Iridium zu Sesquichlorid reduciren, das durch Salmiak nicht mehr fällbar ist. Das Rhodiumsalz wird vor dem Einleiten durch Waschen mit Salmiaklösung entfernt. Wie angegeben, ist einmal diese Trennung nicht vollständig, sodann bleibt wie auch Birnbaum bei seinen Arbeiten gefunden hat, entweder etwas Iridium beim Platin, oder wenn man die reducirenden Mittel zu lange einwirken lässt, geht Platin mit dem Iridium in Lösung und man erhält somit wieder beim weiteren Verarbeiten der Lösung platinhaltiges Iridium. Jedoch halte ich diese Methode für die zweckmässigste. Es ist mir gelungen reines Iridium auf diesem Wege darzustellen, aber nur in kleinen Mengen.

Eine Trennungsmethode ist von Muklé und Wöhler ¹⁾ angegeben, welche recht befriedigende Resultate liefert, von den beiden Chemikern aber in ihrer Abhandlung selbst, als nicht geeignet zur quantitativen Trennung bezeichnet wird.

Die Salmiakverbindungen der beiden Metalle Platin und Iridium (leider ist in den meisten Fällen Rhodium und Ruthenium dabei) werden mit einer Lösung von Cyankalium digerirt, das Iridium geht als Cyanür in Lösung, während das Platin ungelöst bleibt. Bei einem Ueberschuss geht auch Platin in Lösung.

Eine sehr annähernde Trennung giebt die Methode von Martius ²⁾, die ich häufig angewandt und gute Resultate erhalten habe, die aber zur Darstellung nur sehr geringer Mengen Iridiums zu gebrauchen ist. Er benutzt zur Trennung das Baryum-Platincyanür und Baryumiridiumsesequicyanür. Das Baryumplatincyanür ist weit löslicher in kochendem Wasser, als in kaltem, es scheidet sich daher beim Erkalten aus der Lösung. Aus der Mutterlauge kann das Iridiumsesequicyanür gewonnen werden. Das Platinsalz ist durch seine gelbe Farbe vom weissen Iridiumsalze leicht zu unterscheiden und zu trennen. Nach Martius befindet sich die geringe Menge

1) Ann. der Chem. u. Pharm. Bd. CIV. 1857. pag. 368.

2) Ueber die Cyanverbindungen der Platinmetalle. Dissertation. Göttingen 1860.

des Rutheniumcyankaliums in der Mutterlauge des Iridiumsalzes. Das Iridium vom Rhodium trennt Martius auf folgende Weise: Nach dem Auskrystallisiren des Baryumplatincyans, versetzt er die concentrirte Lauge mit Essigsäure, es scheidet sich rothes Rhodiumsesquicyanür aus, während das Iridiumsalz unzersetzt bleibt und dann krystallisirt erhalten werden kann. Martius giebt in seiner Arbeit an, dass er mangelnden Materials wegen keine Versuche anstellen konnte, ob sich dieses Verhalten zur quantitativen Bestimmung des Rhodiums und Iridiums eigne.

Wie erwähnt, habe ich nach dieser Methode wohl reines Iridium erhalten, sie gehört aber zu den schwierigsten und zeitraubendsten, was leicht bei einer eingehenderen Betrachtung sämtlicher Operationen, die nach Martius ausgeführt werden müssen, zu ersehen ist.

In den letzten Jahren sind von Wollcott Gibbs ¹⁾ für sämtliche Platinmetalle Trennungsmethoden angegeben worden, dieselben habe ich selbst nicht praktisch ausgeführt. Bei Anwendung geringer Mengen von Material können sie günstige Resultate liefern. Gibbs wendet statt Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure, salpetrigsaures Natron als Reductionsmittel an.

Auch Deville und Debray ²⁾ haben über die Trennung und Darstellung des Iridiums Angaben gemacht, die hier nicht unberücksichtigt gelassen werden können.

Vor Allem wenden Sie einen ganz neuen Weg zum Aufschliessen des Materials an, aus dem das Iridium gewonnen werden soll. Bis zu diesen Arbeiten wandte man meist das ausgezeichnete Wöhler'sche ³⁾ Verfahren zum Aufschliessen der Platinrückstände oder des Osmium-Iridiums an. Das auf irgend eine Weise fein pulverisirte Material wird nach Wöhler innig mit Kochsalz gemischt

1) Erdmann, Journal f. prakt. Chem. Bd. 91, 1864, pag. 76.

2) Ann. de Chim. et de Phys. T. LVI., pag. 479 und T. LXI. pag. 76.

3) Wöhler, Mineralanalyse 1861. Siehe Analyse der Platinerze und Rückstände.

und hierauf über das in einer Porcellanröhre befindliche Gemenge bei schwacher Glühhitze ein feuchter Chlorstrom geleitet, Claus ¹⁾ wendet zum Aufschliessen Salpeter neben Aetzkali an. Er hält das Verfahren von Wöhler unstreitig für das Vorzüglichere, aber nur dann wenn man im Kleinen arbeitet, bei Anwendung grösserer Mengen Material bleibt nach Claus viel unaufgeschlossen. Dieses hängt aber nur davon ab, dass man bis jetzt bei Anwendung des Wöhler'schen Verfahrens Porcellan oder Glasröhren gebrauchte, die das Chlor nur über die Mischung streichen lassen. Dieser Nachtheil ist bei Anwendung von hessischen Tiegeln, wie dieses auf Seite 56 beschrieben ist, und von mir zuerst zur Aufschliessung von 600—800 Grm. unlöslicher Rückstände angewandt wurde, vollkommen beseitigt, so dass Claus diesem Verfahren gegenwärtig sicher vor anderen den Vorzug gegeben hätte. Er selbst giebt zu dass bei Anwendung der Wöhler'schen Methode „man die Metalle ziemlich rein erhält, ohne Beimengung der Silicate und des Chromeisens, was die Reindarstellung und Trennung der Metalle weniger schwierig macht.“

Fritsche ²⁾ wendet zum Aufschliessen des Osmium-Iridiums Kalihydrat und chlorsaures Kali an, wogegen Claus ²⁾, wie oben angegeben, für letzteres Salpeter nimmt, um das zu starke Aufschäumen zu vermeiden. Je nach dem man das Verfahren von Wöhler oder Claus anwendet, ist der Weg zur Gewinnung und Reindarstellung der einzelnen Metalle ein etwas verschiedener. Eine Kritik über die Aufschliessungsmethoden liefert Claus in Erdmann's Journal f. praktische Chemie. Bd. 85, 1862, pag. 142—147. In derselben Zeitschrift, Bd. 84, 1861, auf pag. 65 giebt Gibbs seine Ansicht über die einzelnen Verfahren.

Deville und Debray wenden zum Aufschliessen des Osmium-Iridiums, Baryumsuperoxyd oder ein Gemenge von diesem und salpeter-

1) Beiträge zur Chemie der Platinmetalle S. 6. [und Chem. Centralblatt 1862. S. 129.

2) Journal f. prakt. Chem. Bd. 37, pag. 483.

sauren Baryt an. Auf Claus ¹⁾ Arbeit verweisend will ich seinen Einwänden gegen das Deville-Debray'sche Verfahren, die ich vollkommen bestätigt gefunden habe, nur noch hinzufügen, dass die Nachtheile die Deville und Debray dem Wöhler'schen und Claus'schen Verfahren vorwerfen, ganz unbegründet sind, dass man im Gegentheil mit viel mehr Berechtigung ihrer Methode dieselben zur Last legen kann. Die beiden Autoren stellen nämlich auf Seite 472 ihrer ersten Arbeit über die Platinmetalle folgende Behauptung auf:

„Mais les méthodes (Wöhler und Claus) dont nous venons de parler ont un inconvénient qui nous a forcé à en chercher une nouvelle. Elles impliquent toutes l'emploi de matières d'attaque dont la pureté est difficile à constater et dont il n'est pas possible d'effectuer la séparation parfaite une fois qu'elles ont été introduites dans l'analyse. Elles sont donc incompatibles avec le principe de l'emploi exclusif des réactifs volatils en analyse, principe que l'un de nous a posé depuis longtemps ²⁾ et dont l'application, nous le savons par expérience, procure une sécurité et donne des garanties de certitude et de précision dont nous ne voulions pas nous priver.“

Man führt also ihrer Ansicht nach bei Anwendung von Wöhler's und Claus's Verfahren Materialien in die zu analysirende Substanz ein, deren Reinheit schwer festzustellen ist und die einmal in die Analyse hineingebracht nicht leicht aus derselben wieder zu entfernen sind.

Bei Anwendung von Baryumsuperoxyd und salpetersaurem Baryt liegt die Möglichkeit fremde Körper hineinzubringen ebenso nahe, als beim Kochsalz oder Aetzkali, und wenn der Baryt auch durch Schwefelsäure später weggeschafft wird, so bleiben trotzdem die mit eingeführten Unreinigkeiten in der zu analysirenden Substanz. Sodann kann doch das Kali ebenso leicht wie der Baryt von den Platinmetallen getrennt werden!

1) Journal f. prakt. Chem. Bd. 85, pag. 142—147.

2) Ann. de Chim. et de Phys. Tome XXXVIII, pag. 5.

Es sind daher diese Vorwürfe ganz unbegründet und der Deville-Debray'schen Methode, was die Reindarstellung der Metalle, vorzüglich die des Iridiums anbetrifft, vorzuwerfen, dass im Grunde für die Trennung des Rhodiums vom Iridium nichts wesentlich Verschiedenes von den bis dahin bekannten Verfahren angewandt ist. Die ganze Methode bietet nur die Neuheit des Aufschliessens, deren Nachtheile von Claus dargelegt sind.

Zur Darstellung des reinen Iridiums nach der neuen Methode wurden die bekannten unlöslichen Rückstände von der Petersburger Münze in Arbeit genommen, sowie das daselbst dargestellte unreine Iridiumoxyd, welches ein sehr fein vertheiltes bläulich schwarzes Pulver bildet. Eine Analyse dieses Iridiumoxyds ist auf Seite 25 dieser Arbeit angegeben.

Am zweckmässigsten schliesst man dieses Material, wie ich schon erwähnt, nach Wöhler's Methode mit Kochsalz in einem Strome feuchten Chlorgases auf. Um sogleich ein Pfund und mehr vom Material in Arbeit nehmen zu können, lässt man den Kopf einer thönernen Tabakspfeife mit der Oeffnung nach unten auf den Boden eines grossen hessischen Tiegels münden und füllt denselben bis zu $\frac{2}{3}$ seiner Höhe mit der aufzuschliessenden Mischung an. In dem Rande des mit Gyps aufgekitteten Tiegeldeckels befindet sich ein kleiner eingefeilter Ausschnitt, durch welchen der mit dem Chlorapparat verbundene Stiel der Thonpfeife hervorragt; ein anderer, in ähnlicher Weise eingekitteter, in den oberen leeren Raum des Tiegels mündender Pfeifenstiel führt das mit dem Chlorstrom entweichende Chlorosmium durch ein mit demselben verbundenes Glasrohr in einen Ballon, der bis zur Hälfte mit Alkohol gefüllt ist. Man lässt das Chlor etwa einen halben Zoll hoch über der Alkoholschicht ausströmen, damit kein Druck im Apparate entsteht. Während der Behandlung mit Chlor darf der Tiegel, unter dessen Boden eine eiserne Platte aufgehängt ist und der mit seinem oberen Rande aus einer die Ofenmündung verschliessenden Blechplatte hervorragt, nur so weit erhitzt werden, dass die Eisenplatte rothglühend wird.

Der Tiegel selbst darf nur gerade die eben beginnende Glühhitze erreichen, da nur bei dieser Temperatur innerhalb einer sehr engen Grenze das Aufschliessen möglichst vollständig erfolgt. Bei richtig geleiteten Operationen schmilzt die Kochsalzmischung nicht, sondern sintert nur zu einer bröckligen Masse zusammen. Diese wird mit möglichst wenig heissem Wasser zerrieben, auf einem Extractionsfilter ausgezogen, die erhaltene Lösung mit einem Strome Chlorgas behandelt und nach Zusatz von etwas Salzsäure bis zur Sättigung mit fein pulverisirtem Chlorkalium geschüttelt. Der dabei gebildete, zuerst mit Wasser, dann mit gesättigter Chlorkaliumlösung auf einem Extractionsfilter ausgewaschene Niederschlag (B) besteht hauptsächlich aus den Kaliumdoppelchloriden des Iridiums, Platins, Rutheniums und noch einem Theil des Rhodiumdoppelsalzes. Die Lösung enthält den grösseren Theil des Rhodiums, wenig Iridium, Eisen, Kupfer, Blei, so wie andere aus dem Rohmaterial stammende Verunreinigungen, und dient zur Darstellung des Rhodiums.

Brunner ¹⁾ machte die Beobachtung, dass beim Durchleiten von Wasserstoffgas durch eine möglichst neutrale Auflösung von Platinchlorid ein schwarzer Niederschlag, der einen glänzenden metallischen Habitus besitzt, sich absetzt. Böttger ²⁾ und dann Brunner beobachteten gleichfalls die Wirkung des Wasserstoffgases auf Palladium, welches nach Brunner aus seinen Auflösungen noch leichter als das Platin ausgeschieden wird. Was die Wirkung des Wasserstoffgases auf Iridium anbetrifft, so giebt Brunner folgende Angabe, die nur zum Theil mit meinen Beobachtungen übereinstimmt: „Iridium scheint aus seinen Auflösungen durch Wasserstoff sehr schwer gefällt zu werden. Iridiumchlorid durch Abdampfen, so gut als es sich thun liess, neutral dargestellt, wurde mit Wasserstoffgas in einer verschlossenen Flasche bei wochenlanger

1) Dingler's polyt. Journal Bd. 171. Jahrg. 1864. pag. 287.

2) Jahresbericht 1859. pag. 257.

Einwirkung kaum verändert. Die anfangs gelb gefärbte Flüssigkeit entfärbte sich und nach längerer Zeit entstand ein sehr geringer immerhin zweifelhafter Niederschlag.“ Bunsen, der schon früher die Beobachtung der schwierigen Reduction des Iridiums durch Wasserstoffgas gemacht hatte, schreibt jedoch diesem Metall lange nicht eine solche Widerstandsfähigkeit dem Wasserstoffgase gegenüber zu. In dreimal 24 Stunden hatte ich gegen 10 Grm. Iridium aus einer Lösung metallisch reducirt. Auch begreife ich nicht wie Brunner eine gelbe Iridiumlösung gehabt hat, da dieselben bekanntlich noch ziemlich verdünnt eine dunkelbraunrothe Färbung zeigen.

Ich untersuchte die Wirkung des Wasserstoffes auf Rhodium-, Ruthenium- und Osmiumlösungen und es zeigte sich, dass die Reduction dieser drei Metalle gleichfalls viel früher als die des Iridiums erfolgt.

Das Wasserstoffgas scheint in folgender Reihenfolge auf die Platinmetalle einzuwirken: Platin, Palladium, Rhodium, Ruthenium, Osmium und erst viel später tritt die Wirkung auch auf das Iridium ein. Es war somit eine Trennung des Iridiums von den übrigen Platinmetallen gegeben, vor Allem hatte man die Möglichkeit das Rhodium und Ruthenium vollkommen zu entfernen.

Die Gewinnung des reinen Iridiums aus dem Niederschlage B geschieht durch Behandlung der wässrigen Lösung desselben mit Wasserstoffgas. Sämmtliche Platinmetalle werden durch dieses Gas aus den wässrigen Lösungen ihrer Bichloride regulinisch gefällt, das Iridium aber so schwierig, dass die Abscheidung kleiner in Lösung befindlichen Mengen Platin, Palladium, Rhodium, Ruthenium und Osmium zuerst erfolgt, indess der grösste Theil des Iridiumbichlorids nur in Sequichlorid übergeht. Finden sich namhaftere Mengen der zu beseitigenden Platinmetalle vor, so ist es vortheilhaft die Einwirkung des Wasserstoff's so lange fortzusetzen, dass schon eine theilweise Reduction des Iridiums zu Metall erfolgt.

Man führt die Scheidung am besten auf folgende Weise aus:

Der Niederschlag B wird in so viel kochendem Wasser gelöst, dass sich keine Chlordoppelsalze beim Erkalten mehr aussondern, und die Lösung in einen Glaskolben gebracht, der so geräumig ist, dass die Flüssigkeit nur ungefähr die Hälfte desselben anfüllt. Man versieht alsdann den Kolben mit einem dreimal durchbohrten Coutchoucpfropf und erwärmt im Wasserbade auf 40°C. bis 60°C. , oder setzt die Lösung besser noch der heissen Sonne aus, nachdem man den Luftinhalt durch Wasserstoff verdrängt hat. Dies geschieht dadurch, dass man das aus einem grossen Döbereiner'schen Entwicklungsapparat ausströmende Wasserstoffgas durch eine unter dem Caoutchoucpfropf mündende Glasröhre einleitet und die im Gefässe enthaltene specifisch schwerere Luft aus einer durch den Pfropf geführten über der Flüssigkeitsschicht endenden Röhre entweichen lässt. In der mittleren Durchbohrung befindet sich eine etwas weitere, auf beiden Seiten offene Glasröhre, die unter der Flüssigkeitsschicht im Kolben mündet und die den Zweck hat, jederzeit mittelst einer engen, als Stechheber dienenden Glasröhre Flüssigkeitsproben dem Kolben entnehmen zu können. Die Röhrenmündung, aus welcher der Gasinhalt des Kolbens in die Luft entweicht, wird durch eine Wasserschicht abgesperrt, die Communication des Döbereiner'schen Apparates, für den ein grosser Schwefelsäureballon angewandt wurde, mit dem Kolben dagegen offen erhalten, damit das absorbirte Wasserstoffgas stets durch neu hinzutretendes ersetzt wird.

War die Flüssigkeit zuvor durch Kochen von Luft befreit, so pflegt nach zwei bis fünfstündiger Erwärmung die Metallreduction an der Oberfläche der Flüssigkeit sichtbar zu werden. Die Platinmetalle scheiden sich theils in matten, theils in metallglänzenden Dendriten und Blättern auf der Flüssigkeit ab, oder bilden hie und da am Glase fest anhaftende Spiegelbelegungen. Die Abscheidung der zu beseitigenden Metalle nimmt je nach der Menge des angewandten Materials zwei bis acht Tage in Anspruch und kann als beendet betrachtet werden, wenn eine Probe der von Zeit zu Zeit durch gelinde Bewegung durchgemischten Flüssigkeit eine oliven-

grüne Farbe angenommen hat, auf Zusatz von Kalihydratlösung entfärbt und dann erst nach langer Zeit gebläut und gefällt wird. Bei Gegenwart von Rhodium entsteht sogleich ein schmutzig gelber Niederschlag, ebenso entsteht bei Gegenwart von Ruthenium und Osmium ein Niederschlag. Enthält die Flüssigkeit noch Spuren von Eisen, was gewöhnlich der Fall ist, so entsteht zwar sogleich eine geringe Fällung auf Zusatz von Kalihydrat, in derselben kann aber durch die Bunsen'sche Flammenreaction kein Platinmetall mehr nachgewiesen werden.

Aus der auf diese Weise gereinigten, in einen andern Kolben filtrirten Lösung des Iridiumsesquichlorids wird das Iridium durch abermalige Behandlung mit Wasserstoffgas chemisch rein, in oft Quadratzoll grossen, auf der oberen Fläche metallglänzenden spröden Blättern oder dendritischen Massen abgeschieden. Man kann auch in die das Iridiumsesquichlorid enthaltende Lösung Chlorgas leiten, somit die Oxydation des Sesquichlorids bewerkstelligen und hierauf das entstandene Iridiumchlorid mit Chlorkalium fällen, aus welchem Niederschlag sich auf bekannte Weise das Iridium metallisch leicht darstellen lässt.

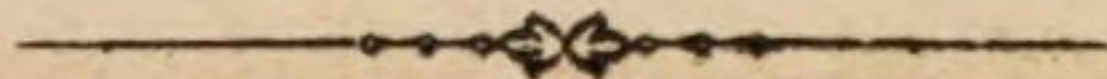
Ich stellte auf diese Weise auf einmal 123 Gramm chemisch reines Chlorkalium-Iridiumchlorid dar.

Haben sich an den Wänden des Gefässes, worin die Reduction mit Wasserstoffgas vorgenommen wurde, wie es fast immer der Fall ist, oberhalb der Flüssigkeit kleine Mengen Metall reducirt, so entstehen beim Entfernen des Caoutchucpfropfs die heftigsten Explosionen, weil das mit Luft sich mischende Wasserstoffgas in Berührung mit den ausgeschiedenen Platinmetallen entzündet wird. Es ist daher unumgänglich nothwendig die atmosphärische Luft oder das Wasserstoffgas zuvor durch Kohlensäure zu verdrängen.

Das Osmium wird aus den theilweise in Chlorsubstitutionsproducte verwandelten Alkohol auf folgende Art gewonnen. Man dampft denselben mit einem Ammoniaküberschuss ein, löst wieder

in Wasser, filtrirt die Lösung und dampft dieselbe bis zur völligen Trockenheit ein. Sublimirt man den so erhaltenen Salmiak in einem Strome Wasserstoffgas in einem weiten Glasrohr, so bleibt das metallische Osmium in traubig aufgeblähten metallglänzenden Massen zurück.

Der Vortheil dieser Trennungs- und Darstellungsmethode des Iridiums besteht darin, dass man auf einmal bedeutendere Mengen dieses Metalls rhodium und rutheniumfrei erhält, ohne dabei viel vom Iridium zu verlieren.



T h e s e n.

- 1) Die Typentheorie genügt den gegenwärtigen Anschauungen in der organischen Chemie nicht mehr.
 - 2) Die A. W. Hofmann'sche Ansicht über die Basen der Platinmetalle erklärt das Verhalten derselben am besten.
 - 3) Die binären Formeln sind den modernen für die Salze vorzuziehen.
 - 4) Isomerie und Allotropie sind identische Zustände.
 - 5) Die typische Formel $\left. \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{H}_2 \\ \text{H}_2 \end{array} \right\} \text{N}_2$ für Harnstoff ist ungerechtfertigt.
 - 6) Der Ural, sowie das Kohleneisenbecken des Don bilden die natürlichen Punkte für die Bergschulen Russlands.
 - 7) Wasserleere Säuren sind wirkliche Säuren.
-

Schneider, Woldemar <<von>>,

Ueber Abscheidung des reinen Platins und Iridiums

Dorpat 1868

Chem. 280 nh

urn:nbn:de:bvb:12-bsb10138603-6